Série A, n° 2269
N° d'ordre : 3140

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

ROLAND GAUGUIN

1re THÈSE. — PROPRIÉTÉS RÉDUCTRICES DES IONS THIOCYANIQUES ET CYANHYDRIQUES. — REMARQUES SUR LES POTENTIELS D'OXYDO-RÉDUCTION DES SYSTÈMES IRRÉVERSIBLES.

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 2 février 1948 devant la Commission d'examen.

MM. JOB ..... *Président.*
CHAMPETIER ..... } *Examinateurs.*
LUCAS ..... }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1949

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

Nom du candidat : **GAUGUIN.**
Prénom : **Roland.**

Date de la soutenance : 2 février 1948.
Numéro d'ordre : 3140.

GAUGUIN (Roland). — Propriétés réductrices des ions thiocyaniques et cyanhydriques. — Remarques sur les potentiels d'oxydo-réduction des systèmes irréversibles. *Paris,* Masson, 1949. In-8°, 50 p., 18 fig.

Thèse Sc. Phys., Paris, 1949. Série A, 2269 N° 3140.

GAUGUIN (Roland). — Propriétés réductrices des ions thiocyaniques et cyanhydriques. — Remarques sur les potentiels d'oxydo-réduction des systèmes irréversibles. *Paris,* Masson, 1949. In-8°, 50 p., 18 fig.

Thèse Sc. Phys., Paris, 1949. Série A, 2269, N° 3140.

GAUGUIN (Roland). — Propriétés réductrices des ions thiocyaniques et cyanhydriques. — Remarques sur les potentiels d'oxydo-réduction des systèmes irréversibles. *Paris,* Masson, 1949. In-8°, 50 p., 18 fig.

Thèse Sc. Phys., Paris, 1949. Série A, 2269, N° 3140.

GAUGUIN (Roland). — Propriétés réductrices des ions thiocyaniques et cyanhydriques. — Remarques sur les potentiels d'oxydo-réduction des systèmes irréversibles. *Paris,* Masson, 1949. In-8°, 50 p., 18 fig.

Thèse Sc. Phys., Paris, 1949. Série A, 2269, N° 3140.

Série A, n° 2269
N° d'ordre :
3140

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Roland GAUGUIN

1re THÈSE. — Propriétés réductrices des ions thiocyaniques et cyanhydriques. — Remarques sur les potentiels d'oxydo-réduction des systèmes irréversibles.

2e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 2 février 1948 devant la Commission d'examen.

MM. JOB ..... *Président.*
CHAMPETIER ..... } *Examinateurs.*
LUCAS ..... }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1949

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... M. A. CHATELET.

PROFESSEURS

L. BLARINGHEM ..	T	Botanique.
G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
A. DENJOY	T	Théorie des fonctions, et Topologie.
L. LUTAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
E. DARMOIS	T	Enseignement de Physique.
Robert LÉVY	T	Physiologie comparée.
Henri VILLAT.....	T	Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB	T	Géologie.
P. PASCAL.....	T	Chimie générale.
M. FRÉCHET.....	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.
Mme RAMART-LUCAS.	T	Chimie organique.
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.
PAUTHENIER.....	T	Electrotechnique générale.
DE BROGLIE.....	T	Théories physiques.
JOB.....	T	Chimie générale.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.
COMBES..... ..	T	Physiologie végétale.
GARNIER.....	T	Géométrie supérieure.
PÉRÈS.....	T	Mécanique rationnelle.
HACKSPILL	T	Chimie minérale.
TOUSSAINT.....	T	Technique aéronautique.
M. CURIE.....	T	Physique (P. C. B.).
G. RIBAUD	T	Hautes températures.
CHAZY.....	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.
CROZE	T	Physique théorique et Physique céleste.
DUPONT.....	T	Théories chimiques.
VALIRON	T	Calcul différentiel et calcul intégral.
BARRABÉ	T	Géologie structurale et géologie appliquée.
VAVON.....	T	Analyse et mesures chimiques.
G. DARMOIS	T	Mathématiques générales.
Jacques BOURCART.		Géographie physique et Géologie dynamique.
AUBEL	T	Chimie biologique.
Mme JOLIOT-CURIE.	T	Physique générale et Radio-activité.
PLANTEFOL.....	T	Botanique.
CABANNES.....	T	Recherches physiques.
GRASSÉ.....	T	Évolution des êtres organisés.
PRÉVOST.....	T	Chimie organique.
BOULIGAND.....	T	Application de l'analyse à la géométrie.
CHAUDRON.....	T	Chimie appliquée.
WYART.....	T	Minéralogie.
TEISSIER.....	T	Zoologie.
MANGENOT.....	T	Biologie végétale.
P. AUGER.....	T	Physique quantique et relativité.
MONNIER		Physiologie générale.
PIVETEAU.....	T	Géologie.
ROCARD.....	T	Physique.
H. CARTAN.....		Calcul différentiel.
SCHAEFFER.....	T	Physiologie des fonctions.
LAFFITTE.....		Chimie (P. C. B.).
FAVART.....		Calcul des Probabilités et Physique-Mathématique.
COULOMB	T	Physique du Globe.
Mlle COUSIN	T	Biologie animale (P.C.B.).
A. CHRÉTIEN.....		Chimie (P.C.B.).
P. DRACH		Zoologie.
KASTLER		Physique.
CHATELET	T	Arithmétique et théorie des nombres.
EPHRUSSI.....	T	Génétique.
WURMSER	T	Biologie physico-chimique.
BAUER.....	T	Chimie-physique.
RIVIÈRE		Géologie (P. C. B.).
GAUTHERET.....		Biologie Végétale (P.C.B.)
LUCAS		Physique.
MAX MORAND.....		Physique.
ARNULF.....		Optique appliquée.
A. THOMAS.....		Evolution des êtres organisés.
SOLEILLET.....		Physique.
FORTIER		Mécanique expérimentale des fluides.
DANJON.....	T	Astronomie.
FROMAGEOT.....		Chimie Biologique.
LAPORTE.....		Physique générale et Radioactivité.
JANET		Mathématiques générales.
PETIT.....	T	Biologie maritime.
QUENEY.....	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
GALLIEN..... .		Biologie animale (P.C.B.).
EICHORN.....		Biologie végétale (P.C.B.).
DE CUGNAC.....		Biologie végétale (P.C.B.).
LAVAL.....		Physique (P.C.B.).
Mlle CAUCHOIS....		Chimie-Physique.
THELLIER.....		Physique du Globe.
AUDUBERT.....		Electrochimie.
L'HÉRITIER.....		Génétique.
GRIVET.....	T	Radio électricité.
PONCIN.....		Mécanique des fluides.
THURIF	T	Mécanique appliquée.
DEBREIL.....		Mathématiques générales.
QUELET.....		Chimie (P.C.B.).
JUNG.....		Géologie.

Secrétaire..... CH. MONIER.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Ce travail a été exécuté au Laboratoire de Chimie Analytique de l'École de Physique et de Chimie sous la direction de M. le Professeur G. Charlot.

Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements pour tous les conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer au cours de cette étude.

Je remercie également MM. les Professeurs Job, Lucas et Champetier d'avoir bien voulu s'intéresser à mon travail.

PROPRIÉTÉS RÉDUCTRICES DES IONS THIOCYANIQUES ET CYANHYDRIQUES REMARQUES SUR LES POTENTIELS D'OXYDO-RÉDUCTION DES SYSTÈMES IRRÉVERSIBLES

Par M. Roland GAUGUIN

L'utilisation des potentiels d'oxydo-réduction en chimie

I. — Systèmes réversibles. — 1° Soit un couple oxydo-réducteur, composé d'un réducteur, Red, qui se transforme en un oxydant, Ox, par perte d'un certain nombre d'électrons :

$$m\,\mathrm{Red} \rightleftarrows p\,\mathrm{Ox} + n\varepsilon.$$

Il lui correspond un potentiel d'oxydo-réduction donné par la formule :

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF}\,\mathrm{Log}_e\,\frac{|\,\mathrm{Ox}\,|^p}{|\,\mathrm{Red}\,|^m}$$

ou :

$$E = E_0 + \frac{0{,}058}{n}\log_{10}\frac{|\,\mathrm{Ox}\,|^p}{|\,\mathrm{Red}\,|^m}.$$

| Ox | et | Red | représentent les activités (1) respectives de l'oxydant et du réducteur dans la solution. Citons quelques exemples de ce cas :

$$Fe^{2+} \rightleftarrows Fe^{3+} + \varepsilon \qquad E = 0^v{,}78 + 0{,}058\log\frac{|\,Fe^{3+}\,|}{|\,Fe^{2+}\,|}$$

$$3I^- \rightleftarrows I_3^- + 2\varepsilon \qquad E = 0^v{,}53 + \frac{0{,}058}{2}\log\frac{|\,I_3^-\,|}{|\,I^-\,|^3}$$

$$Fe(CN)_6^{4-} \rightleftarrows Fe(CN)_6^{3-} + \varepsilon \qquad E = 0^v{,}36 + 0{,}058\log\frac{|\,Fe(CN)_6^{3-}\,|}{|\,Fe(CN)_6^{4-}\,|}.$$

(1) Dans ce qui suit nous représentons l'activité d'un corps A par | A | et sa concentration par (A).

2° Systèmes mettant en jeu des protons ou d'autres ions.

Les ions de valence élevée ont une très grande tendance à entrer dans des complexes. En particulier dans l'eau, certains n'existent que sous la forme de complexes avec les ions O^{2-}. Par exemple, en solution aqueuse on n'observe pas les ions V^{4+} et V^{5+} mais VO^{2+} et VO_2^+. Le couple oxydo-réducteur est alors :

$$VO^{2+} + H_2O \rightleftarrows VO_2^+ + \varepsilon + 2H^+.$$

On démontre qu'il lui correspond un potentiel donné par la relation :

$$E = E_0 + 0{,}058 \log \frac{| VO_2^+ | \ | H^+ |^2}{| VO^{2+} |}.$$

De même, l'ion Fe^{3+} donne un complexe avec les ions F^- ; la réaction d'oxydo-réduction entre fer ferreux et ferrique devient :

$$Fe^{2+} + F^- \rightleftarrows FeF^{2+} + \varepsilon.$$

Le potentiel mesuré dans une solution de ce système suit la loi :

$$E = E_0 + 0{,}058 \log \frac{| FeF^{2+} |}{| Fe^{2+} | \ | F^- |}.$$

3° Composés peu solubles. Soit le couple $Ag \rightleftarrows Ag^+ + \varepsilon$. D'après ce que nous venons de rappeler il lui correspond un potentiel d'oxydo-réduction $E = E_0 + 0{,}058 \log \frac{| Ag^+ |}{| Ag |}$. Si l'état superficiel de l'argent métallique est défini, l'activité $| Ag |$ est constante. On peut donc écrire $E = E'_0 + 0{,}058 \log | Ag^+ |$.

4° Prévision des réactions : Soient deux couples oxydo-réducteurs :

$$Red_1 \rightleftarrows Ox_1 + n\varepsilon \qquad \text{et} \qquad Red_2 \rightleftarrows Ox_2 + n\varepsilon.$$

Il leur correspond respectivement les potentiels :

$$E = E_1 + \frac{0{,}058}{n} \log \frac{| Ox_1 |}{| Red_1 |} \qquad \text{et} \qquad E' = E_2 + \frac{0{,}058}{n} \log \frac{| Ox_2 |}{| Red_2 |}.$$

Si on les met en présence, on a la réaction $Red_1 + Ox_2 \rightleftarrows Ox_1 + Red_2$. Lorsque l'équilibre est atteint, les potentiels E et E' sont égaux. Ceci permet de calculer la valeur du potentiel à l'équilibre et les activités des différents constituants (1) (2). Connaissant les potentiels normaux, on peut donc prévoir dans quel sens évoluera la réaction, et quel sera l'état final du système constitué par les deux couples oxydo-réducteurs.

II. — Potentiels limites. — Il a été montré (4) que lorsque la concentration de l'un des ions d'un couple oxydo-réducteur réversible devient suffisamment faible, celle-ci est sans action sur le

potentiel mesuré. Ainsi, lorsque la concentration de Fe^{2+} devient inférieure à $10^{-4,8}$, le potentiel mesuré n'est influencé que par l'ion antagoniste Fe^{3+}. Il suit la loi $E = 1^{v},00 + 0,058 \log \frac{|Fe^{3+}|}{|}$.

On dit que l'ion Fe^{2+} cesse d'être électroactif, et que le potentiel mesuré est le potentiel limite de l'ion Fe^{3+}. Ceci a été vérifié sur d'autres systèmes (par exemple VO^{2+}/VO_2^+ (3)).

III. — Vitesse des réactions. — 1° On constate très souvent que les réactions d'oxydo-réduction sont lentes.

Exemples :

$2Cr^{3+} + 7H_2O \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + 6\varepsilon + 14H^+$	très lente en milieu acide
$CrO_4^{2-} + 8H^+ + 3\varepsilon \rightarrow Cr^{3+} + 4H_2O$	très lente en milieu alcalin
$SO_4^{2-} + 2H^+ + 2\varepsilon \rightarrow SO_3^{2-} + H_2O$	infiniment lente dans les conditions usuelles
$S_4O_6^{2-} + 2\varepsilon \rightarrow 2S_2O_3^{2-}$	*Id.*

L'expérience montre un parallélisme étroit entre l'activité chimique et l'électroactivité. Lorsque l'un des deux constituants d'un couple oxydo-réducteur ne réagit, en général, que très lentement on peut mesurer un potentiel stable, mais celui-ci ne dépend que de l'activité du constituant chimiquement actif. Par exemple, dans une solution contenant le couple sulfite-sulfate, on peut mesurer un potentiel, qui varie avec l'activité du sulfite, mais est indépendant, toutes choses égales d'ailleurs, de l'activité du sulfate.

Par abréviation ce potentiel est appelé potentiel irréversible du système Red/Ox.

2° Lorsque dans un couple oxydo-réducteur les réactions sont très lentes dans les deux sens, il n'est plus possible de mesurer un potentiel. Exemple : couple chlorate-perchlorate.

On doit noter que le potentiel irréversible peut être influencé par les facteurs qui modifient les vitesses de réaction, en particulier, par l'action des catalyseurs. Par exemple, les ions Ag^+ qui accélèrent la vitesse de réduction du persulfate font passer le potentiel de celui-ci de $1^{v},10$ à $1^{v},90$ à pH 0 (5).

On peut alors se poser la question de savoir si ces potentiels ont une signification et s'ils peuvent permettre la prévision des réactions. C'est cette question que nous avons cherchée à résoudre dans le présent travail.

Nous sommes arrivé à la conclusion suivante : les potentiels ainsi mesurés sont en accord avec les réactions chimiques qui sont effectivement capables de se produire et ils peuvent par conséquent servir à la prévision de ces réactions.

But de ce travail

Nous avons cherché à élucider la question que nous venons de poser par l'étude potentiométrique des principales réactions de l'ion SCN^-.

L'expérience montre que par oxydation chimique ou électrolytique du thiocyanate on obtient du sulfate et du cyanure suivant la réaction :

$$SCN^- + 4H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + HCN + 7H^+ + 6\varepsilon.$$

Par contre la réaction inverse ne peut être effectuée ni par réduction chimique ni par électrolyse. Comme dans la réaction précédente, il se fait du cyanure qui peut s'oxyder selon la réaction :

$$CN^- + H_2O \rightarrow CNO^- + 2H^+ + 2\varepsilon$$

nous avons été amené à examiner également les propriétés réductrices du cyanure jusqu'ici mal connues. Nous avons étudié le potentiel des solutions de cyanure pour connaître quelle part revient à chacun des ions SCN^- et CN^- dans la fixation du potentiel au cours des réactions d'oxydation par différents oxydants.

CHAPITRE PREMIER

DÉTERMINATION DIRECTE DU POTENTIEL DE L'ION THIOCYANIQUE

I. — Dispositifs expérimentaux. — Les mesures de potentiel d'oxydo-réduction et de *p*H ont été effectuées au moyen d'un potentio-*p*H-mètre Jouan. La précision que peut donner cet appareil est de $0^{v}001$ et 0,05 unité de *p*H. Les résultats de nos mesures ne sont reproductibles qu'à 1 ou 2 centivolts, la précision donnée par l'appareil est donc suffisante.

Electrode de référence. — C'est une électrode $Hg/Hg_2Cl_2/KCl$ saturée, dont le potentiel à 18° est de $0^{v}25$.

Electrode de verre. — Les *p*H sont mesurés au moyen d'une électrode en verre épais.

Electrodes métalliques. — L'électrode pour la mesure des potentiels redox est constituée par un fil de platine de 0,5 mm. de diamètre soudé à un tube de verre effilé. Le contact avec le fil électrique est établi par quelques gouttes de mercure. Les électrodes sont nettoyées avant chaque mesure à l'eau distillée puis calcinées. Les électrodes d'argent sont constituées par un fil d'argent de 3 mm. de diamètre relié au circuit électrique par une pince.

Mesures en atmosphère d'azote. — L'azote est obtenu par réaction du chlorure d'ammonium sur le nitrite de sodium. Il est purifié ensuite par barbotage dans une solution acide de permanganate qui le débarrasse des traces de vapeurs nitreuses qui auraient pu se former, puis dans une solution de pyrogallate alcalin pour retenir les dernières traces d'oxygène.

II. — Phénomènes observés. — Une électrode plongée dans une solution décinormale de thiocyanate prend un potentiel qui varie progressivement vers une valeur à laquelle il se stabilise.

L'allure et la durée de cette variation dépendent de la préparation de l'électrode et des conditions de la mesure.

La difficulté des mesures ainsi que le manque apparent de reproductibilité des résultats nous ont obligé à exécuter un grand nombre de mesures (120). Nous ne donnons dans ce qui suit que quelques exemples des résultats obtenus.

Influence de l'agitation. — L'agitation provoque une variation instantanée et passagère du potentiel. Un exemple est donné sur la figure 1 (mesures effectuées sur des solutions de *p*H 9). Afin d'éliminer cette perturbation, les mesures ont été effectuées dans des solutions immobiles.

Influence de la polarisation de l'électrode. — La nature du pola-

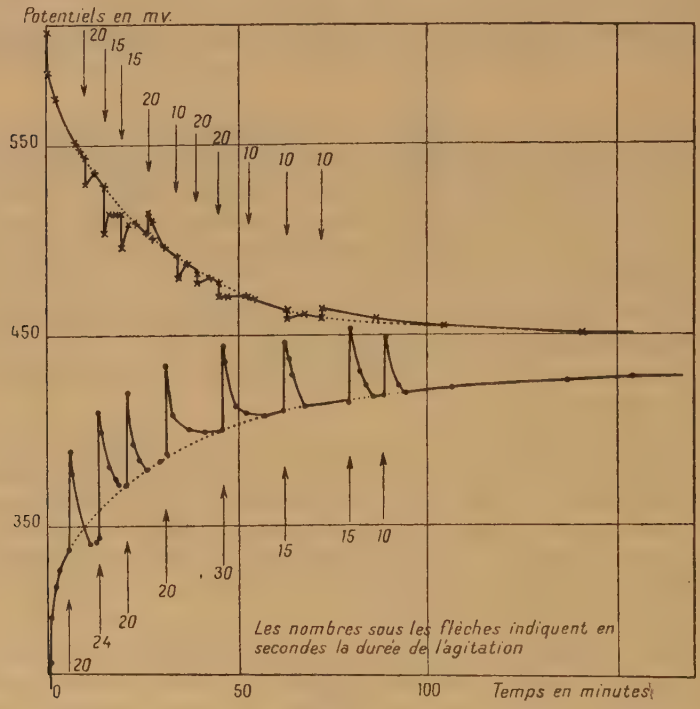


Fig. 1.

risant dans lequel on trempe au préalable l'électrode agit de deux façons sur la variation du potentiel :

— le potentiel initial se place par rapport au potentiel d'équilibre à peu près comme le potentiel de la solution polarisante;

— la vitesse de variation du potentiel dépend de la nature du polarisant. Par exemple, elle est plus grande pour une électrode polarisée par le mélange sulfochromique que pour une électrode polarisée dans une solution neutre de permanganate (fig. 2).

Empoisonnement de l'électrode. — Sur 120 mesures, 65 ont présenté une variation régulière du potentiel en fonction du temps. Les potentiels d'équilibre ainsi obtenus ne diffèrent selon les *p*H que de

$0^{v}003$-$0^{v}06$. Les autres mesures sont perturbées par un phénomène d'empoisonnement de l'électrode. Des observations analogues ont déjà été faites avec des électrodes d'hydrogène plongées dans des solutions de cyanure et de sulfure (6). Ce phénomène pourrait être dû à une adsorption des ions poisons sur les centres actifs de l'électrode (7). On peut alors supposer que l'empoisonnement de l'électrode, et l'échange électronique normal interfèrent pour donner

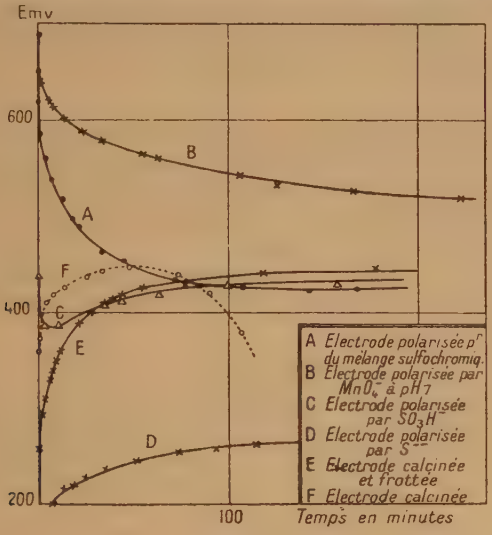


Fig. 2.

diverses apparences à la variation du potentiel de l'électrode, au cours du temps.

Si le premier phénomène est négligeable par rapport au deuxième on obtient une variation apparemment normale du potentiel de l'électrode. Si le premier phénomène est prépondérant on obtient des courbes irrégulières, caractérisées par l'instabilité du potentiel — en particulier lors de l'agitation — et le potentiel d'équilibre varie dans de grandes proportions ($0^{v}5$). Si les deux phénomènes sont de même importance on observe des courbes présentant un maximum ou un minimum. Chacun de ces cas a été observé. En particulier, sur 55 mesures irrégulières, — où l'empoisonnement était prépondérant — 7 ont présenté un extremum de forme variée, voisin du potentiel d'équilibre des mesures régulières (courbe F, fig. 2).

Nous avons remarqué que la perturbation produite par l'empoisonnement est maximum vers *p*H 5 et nulle vers *p*H 12 (aucune variation de potentiel pendant 200 heures); au-dessous de *p*H 12 elle provoque une baisse du potentiel et au-dessus de *p*H 12 une montée de

ce dernier. Nous avons remarqué également que le polarisant agit sur l'empoisonnement. C'est ainsi que presque toutes les électrodes frottées, la moitié des électrodes calcinées, et peu d'électrodes polarisées par immersion dans un oxydant sont empoisonnées. L'hypothèse la plus plausible d'après nos observations serait que par frottement, on augmente le nombre de centres actifs, donc l'ampleur de l'empoisonnement. Au contraire, par polarisation les centres actifs adsorbent du polarisant et sont protégés des ions poisons. Toutes ces observations ne peuvent qu'être qualitatives, car jamais deux électrodes identiques ne présentent dans la même solution la même variation du potentiel.

III. — Résultats. — Les mesures ont été faites sur des solutions de thiocyanate 0,2000 M (titrées par argentométrie), additionnées d'un égal volume de solution tampon. Le tableau I donne la moyenne des valeurs stables obtenues à chaque *p*H. La durée de chaque mesure a varié de 15 minutes à 200 heures.

On constate que lorsque le *p*H varie le potentiel séparé de l'ion SCN^- reste d'abord constant puis décroît rapidement en milieu alcalin.

Tableau I

*p*H	0,2	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10	11	12	13	13,8
Nombre de mesures . . .	11	7	9	7	3	4	2	3	2	5	4	5	5	3	1
Potentiel moyen en mv. . .	623	616	622	570	535	523	520	543	494	460	390	310	222	160	121

Irréversibilité du système $SCN^-/SO_4^{2-} + CN^-$. — Certaines mesures du potentiel de l'ion SCN^- ont été faites en milieu sulfurique.

Le potentiel obtenu est le même qu'en milieu chlorhydrique. Par ailleurs il ne change pas par addition de traces de cyanure. Le potentiel ne dépend donc pas de la concentration de ces deux ions. Ces résultats ont été vérifiés par d'autres méthodes.

Conclusion. — L'ion SCN^- impose lentement son potentiel à une électrode de platine ; 55 o/o des mesures effectuées dans différentet conditions et à différents *p*H donnent un potentiel sensiblemens reproductible. Lorsque le *p*H croît, il reste constant jusqu'à *p*H 7, puis décroît rapidement ensuite. Il n'est pas influencé par les ions SO_4^{2-} et CN^-. Les autres mesures sont perturbées par un phénomène d'empoisonnement de l'électrode.

CHAPITRE II

LE POTENTIEL DE L'ION THIOCYANIQUE AU COURS DES RÉACTIONS CHIMIQUES

Nous avons cherché à déterminer la signification chimique du potentiel de l'ion SCN^-. Pour cela nous avons étudié potentiométriquement les principales réactions d'oxydo-réduction, de formation de complexes et de précipitation de cet ion.

A. — Oxydation par le cérium tétravalent

Nous avons étudié l'oxydation d'une solution de thiocyanate de potassium par une solution de sulfate cérique en milieu sulfurique. Le système oxydo-réducteur Ce^{4+}/Ce^{3+} est réversible, en général il réagit rapidement, et son potentiel est facilement mesurable. L'oxydation se réalise suivant la réaction :

$$SCN^- + 6Ce^{4+} + 4H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + HCN + 6Ce^{3+} + 7H^+.$$

On peut, connaissant la quantité de solution cérique ajoutée, calculer, après chaque addition, la concentration du thiocyanate restant et celles du sulfate et du cyanure formés.

I. — Données expérimentales. — 25 cm^3 de solution de thiocyanate de potassium 0,04704 M sont additionnés de 25 cm^3 d'acide sulfurique 2 N. On verse alors des volumes connus d'une solution 0,0864 N de sulfate cérique dans l'acide sulfurique N.

Vitesse de réaction. — 1) Pour un volume donné d'oxydant. Après chaque addition d'oxydant le potentiel croît brusquement puis revient lentement à sa valeur d'équilibre. Ainsi pour une addition de 0,10 cm^3 de solution cérique, le potentiel ne prend une valeur constante qu'au bout de 33 minutes (fig. 3). Pourtant la solution cérique est immédiatement décolorée. Parmi les ions présents Ce^{4+}, Ce^{3+}, SCN^-, seul l'ion Ce^{4+} agit rapidement sur l'électrode lorsque sa concentration est suffisante — l'ion Ce^{3+} a une concentration trop faible pour être très électroactif. Si l'on verse Ce^{4+}, il donne une impulsion au potentiel avant de se réduire rapidement.

Quand on commence à mesurer le potentiel, l'ion Ce^{4+} a déjà une concentration trop faible pour être électroactif, et ce sont les ions Ce^{3+} (en équilibre avec SCN−) qui imposent lentement leur potentiel. La vitesse de variation du potentiel n'indique pas la vitesse de réaction.

2) Lorsque le volume total d'oxydant versé croît. Le temps nécessaire à la stabilisation du potentiel passe par un minimum, 2 cm^3 avant la fin du dosage.

Ceci confirme notre explication précédente. Lorsque le volume total de Ce^{4+} versé croît, la concentration de l'ion Ce^{3+} augmente : il fixe de plus en plus vite le potentiel. Mais la concentration de l'ion

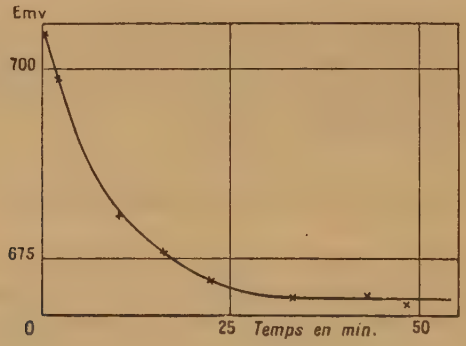


Fig. 3.

SCN− s'affaiblit et sa vitesse d'oxydation par l'ion Ce^{4+} diminue. Lorsqu'elle devient plus petite que la vitesse de fixation du potentiel, l'électrode suit le potentiel du mélange Ce^{4+}/Ce^{3+} : la variation du potentiel indique de nouveau la vitesse de réaction. La superposition des deux phénomènes provoque un minimum de la vitesse de variation du potentiel.

Variation du potentiel d'équilibre avec le volume d'oxydant versé. — La variation est traduite par la courbe de la figure 4. Cette courbe a une allure logarithmique et non bilogarithmique $\left(\log \frac{x}{a-x}\right)$ comme avec les systèmes réversibles. Les potentiels correspondant à l'addition de 0,1 cm^3 et de 15 cm^3 d'oxydant ne diffèrent que de 14 millivolts, chacun étant connu à 3 ou 4 millivolts près. Le calcul du rapport $\frac{(CN^-)(SO_4^{2-})}{(SCN^-)}$ montre que celui-ci est multiplié par $10^{4,3}$. Si le potentiel suit la loi thermodynamique (à *p*H constant). $E = E_0 + \frac{0,058}{6} \log \frac{(CN^-)(SO_4^{2-})}{(SCN^-)}$ comme le veut l'équation d'oxydation du thiocyanate, il doit varier de 42 mv. Il semble donc que le poten-

tiel ne suit pas la loi thermodynamique. Ceci est confirmé par l'étude suivante.

Influence de la concentration des ions SCN^- (fig. 4). — Au cours du titrage la force ionique de la solution reste comprise entre 1,52 et 1,57. On peut donc admettre avec une bonne approximation que le coefficient d'activité de l'ion SCN^- reste constant. La courbe $E = f(\log | SCN^- |)$ est donc parallèle à la courbe expérimentale $E = f(\log (SCN^-))$.

On constate que celle-ci est une droite dont la pente correspond

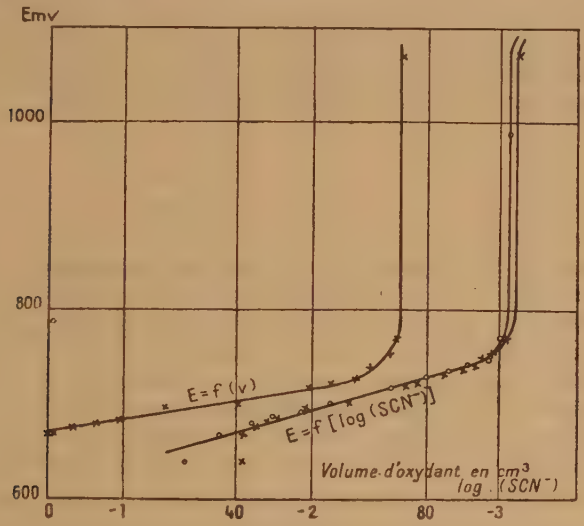


Fig. 4.

à une relation $E = E_0 - 0{,}058 \log (SCN^-)$, indépendamment des concentrations (CN^-) et (SO_4^{2-}) qui croissent pendant le dosage. Le caractère monologarithmique de la variation du potentiel est confirmé.

Si l'on admet que le coefficient d'activité de l'ion SCN^- est identique à celui de ce même ion dans une solution pure de même force ionique, on le trouve égal à 0,54. On en déduit $E_0 = 0^v564$.

Valeur du potentiel d'une solution de thiocyanate M/10 à pH 0. — Si on extrapole la courbe de la figure 4 pour une solution de concentration 0,1 M, on trouve, pour le potentiel, une valeur sensiblement égale à 0^v63 à *p*H 0. Or, par détermination directe (p. 8) on trouve la valeur 0,62. Les deux valeurs concordent de façon aussi satisfaisante que possible.

II. — Titrage de l'ion SCN^- par les sels cériques. — On constate que les sels cériques oxydent le thiocyanate avec une erreur voisine de 8 o/o indépendamment de la présence d'air ; l'ion SCN^- cesse de réagir avec une vitesse notable, lorsque sa concentration devient inférieure à 10^{-3}.

Nous avons mis directement en évidence l'influence de la vitesse de réaction au cours du dosage de l'ion SCN^- par le cérium Ce^{4+} en présence d'orthophénanthroline ferreuse comme indicateur d'oxydo-réduction (1*).

Conclusions. — Le potentiel mesuré au cours du titrage de l'ion SCN^- par le cérium Ce^{4+} est en bon accord avec celui obtenu dans des solutions de thiocyanate pur. Son irréversibilité est confirmée.

L'oxydation de l'ion SCN^- par Ce^{4+} est lente, et le dosage utilisant cette réaction est toujours entaché d'une erreur par défaut.

B. — Oxydation par l'iode

L'iode appartient comme le cérium à un système réversible. Il présente sur celui-ci l'avantage d'agir encore plus rapidement et de pouvoir être utilisé à tous les *p*H. De plus, c'est un médiateur parfait en milieu acide : le potentiel du système $I_2/2I^-$ (0v62) est égal au potentiel que nous avons mesuré dans les solutions thiocyaniques pures. Les réactions étant suivies pendant des temps atteignant 20 jours, il est nécessaire d'éviter les pertes d'iode par évaporation. La solution de thiocyanate, additionnée d'iode et d'iodure, est répartie entre plusieurs tubes que l'on scelle ensuite. Ces tubes sont brisés au moment de la mesure, un tube ne servant qu'à une seule mesure.

I. — Difficultés rencontrées. — Chaque mesure faite à un nouveau *p*H pose un nouveau problème. Nous ne donnons pas le détail des phénomènes observés dans les très nombreux essais effectués, mais seulement l'interprétation générale.

A 25 cm^3 de thiocyanate 0,2 M additionnés de 25 cm^3 de solution tampon et de quantités variables d'iodure est ajoutée une trace d'iode en solution alcoolique.

Théoriquement on devrait observer une variation du potentiel en fonction du temps analogue à celle obtenue avec une trace de cérium. Selon la vitesse de réduction de l'iode, l'électrode suivrait ou non la réaction, mais le potentiel finirait toujours par se stabiliser.

1. — Pratiquement ceci n'est observé qu'en milieu acide de $pH < 2$. Le potentiel se stabilise en quelques jours puis reste constant pendant une vingtaine de jours.

(1*) R. Gauguin, *J. Chim. Phys.*, 1945, **42**, 136.

2. — Au-dessus de *p*H 2 une réduction parasite de l'iode se produit très lentement. Le potentiel après avoir décrû exponentiellement, décroît linéairement comme le montre la courbe de la figure 5 pendant un temps variant de 1 à 95 heures, selon le *p*H. Cette réaction parasite dure jusqu'à la réduction complète de l'iode, le potentiel est alors sans signification (non reproductible, variations irrégulières avec le *p*H) l'électrode s'empoisonne rapidement.

La variation lente du potentiel n'est pas due à un empoisonnement progressif de l'électrode, car à n'importe quel moment une électrode calcinée trempée dans la solution prend immédiatement le même potentiel que l'électrode plongée en permanence. D'autre part l'empoisonnement progressif n'explique pas la décoloration lente de l'iode. Elle ne peut être produite que par un corps peu réducteur réduisant lentement l'iode, ou se formant lentement dans la solution.

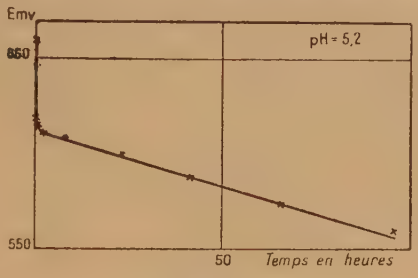


Fig. 5.

Le thiocyanate de potassium utilisé ne contient que 0,05 o/o d'impuretés réductrices alors que l'iode correspond à 1 o/o d'oxydant. D'ailleurs, après trois cristallisations dans l'alcool, les phénomènes restent inchangés. Ce corps étranger ne peut être un produit d'hydrolyse du thiocyanate : le phénomène observé s'accélère à *p*H 5 alors que l'analyse ne permet de déceler de sulfure dans une solution de thiocyanate M/10 chauffée 8 jours à 60° que lorsque $pH < 2$. Enfin, ce ne peut être le cyanure formé dans l'oxydation car celui-ci s'oxyde immédiatement même à la concentration 10^{-3} à *p*H 5. Cette réduction est une réaction catalysée par l'iode, car ce phénomène ne se produit pas avec les autres oxydants étudiés.

Lorsque la réaction parasite est lente, elle provoque une variation linéaire du potentiel en fonction du temps. La droite $E = f(t)$ extrapolée jusqu'au moment origine donne une valeur de potentiel qui est sensiblement reproductible. Nous avons admis ce potentiel comme celui qui aurait été mesuré en l'absence de la réaction parasite.

3. — Au-dessus de *p*H 9, l'iode disparaît immédiatement, partiellement réduit et partiellement transformé en hypoïodite qui impose son potentiel. Cet hypoïodite n'est réduit que lentement par le thiocyanate ; le potentiel décroît lentement.

Simultanément il se transforme en iodate qui n'a pas de potentiel mesurable à ce *p*H. Ainsi l'hypoïodite disparaît avant d'être en équilibre avec l'ion SCN^-.

A ce moment l'électrode s'empoisonne, aucune mesure n'est plus possible.

4. — A partir de *p*H 12, l'empoisonnement est nul ou très lent, l'ion SCN^- impose assez vite son potentiel et l'hypoïodite se transforme plus vite en iodate. On observe alors dans la variation du potentiel un point d'inflexion qui correspond à la disparition de l'hypoïodite. Le potentiel tend ensuite vers un palier stable (fig. 6).

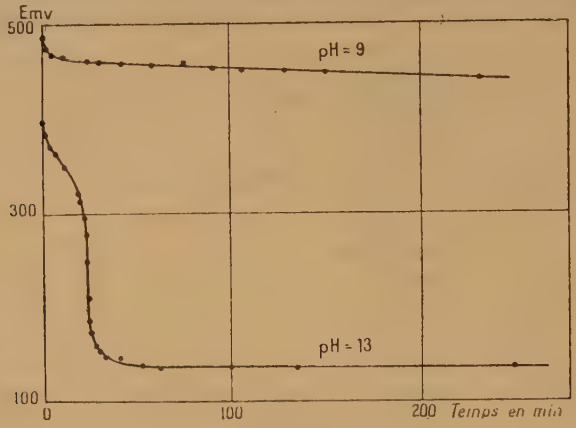


Fig. 6.

II. — Résultats. — Nous donnons dans le tableau II les moyennes des potentiels des paliers ou des potentiels extrapolés, selon le *p*H.

Tableau II

*p*H . .	0,2	1,0	1,7	2,7	3,2	3,7	4,3	4,7	5,2	5,9	6,5	7,9	8,5	9,0	11,8	13	13,8
Nbre de mesures	8	2	6	2	1	3	3	3	1	3	3	1	1	9	1	2	2
Potent. moyen en mv.	624	626	613	617	614	610	600	575	613	592	522	501	485	465	234	138	98

On observe une bonne concordance de ces potentiels (fig. 7), avec ceux mesurés précédemment soit directement, soit au cours de l'oxydation par Ce^{4+}.

Ces potentiels sont indépendants de la quantité d'iode versée (tant

que celle-ci reste suffisamment petite pour ne pas changer la concentration du thiocyanate); on peut en conclure que les concentrations du sulfate et du cyanure sont sans influence.

III. — Variations du potentiel avec la concentration du thiocyanate. — En utilisant la même technique que ci-dessus nous

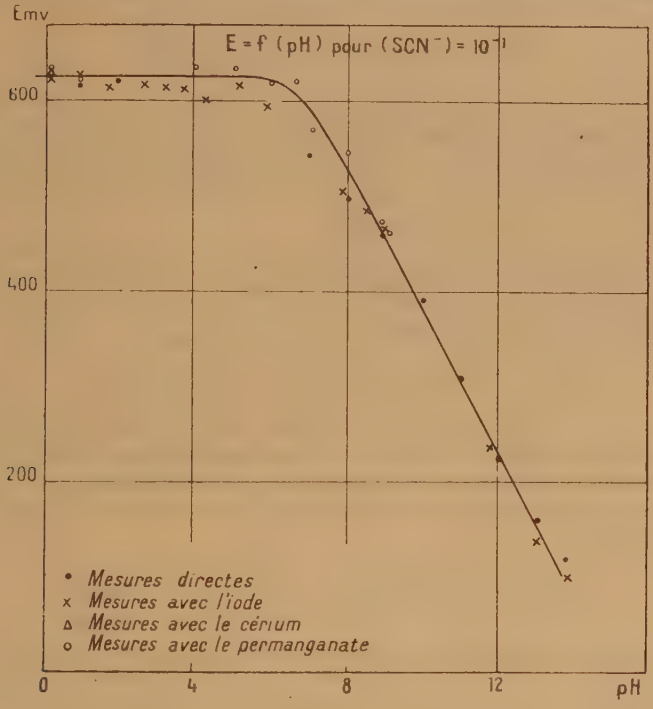


Fig. 7.

déterminons le potentiel de solutions de thiocyanate de titre compris entre 1 et 10^{-2} M, à *p*H 2,5 et 12,8 (1*). Nous observons que le potentiel et l'activité des ions SCN^- à partir de *p*H 2,5 sont reliés par l'équation $E = 0^v566 - 0{,}054 \log |SCN^-|$. Ce résultat est en bon accord avec celui qui avait été trouvé à *p*H 0 lors de l'étude de l'oxydation par le cérium : $E = 0{,}564 - 0{,}058 \log |SCN^-|$.

A *p*H 12,8 nous obtenons la loi $E = 0^v126 - 0{,}010 \log |SCN^-|$.

IV. — Influence de la concentration en sulfate et en cyanure. — Afin de confirmer que les concentrations des ions SO_4^{2-}, et CN^- n'agissent pas sur le potentiel nous déterminons par la même méthode le

(1*) R. Gauguin, *J. Chim. Phys.*, 1945, **42**, 136.

potentiel d'un mélange à volumes égaux de thiocyanate 0,2 M, de cyanure 0,2 M, d'acide sulfurique 0,2 M, le *p*H étant 1,5. Puis nous recommençons la mesure avec le mélange dilué 10 fois en ramenant le *p*H à 1,5 par addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Si le sulfate et le cyanure interviennent comme le prévoit la thermodynamique suivant l'équation :

$$E = E_0 + \frac{0{,}058}{6} \log \frac{|\,SO_4^{--}\,|\;|\,CN^-\,|}{|\,SCN^-\,|}$$

lorsque toutes les concentrations sont divisées par 10, en première approximation, le potentiel doit baisser d'une dizaine de millivolts. Or l'expérience montre que la variation se produit en sens inverse, le potentiel passant de 0,600-0,610 à 0,640-0,655 volt, conformément à l'équation obtenue précédemment.

V. — Titrage de l'ion SCN^- par l'iode. — Ce dosage a été étudié mais les auteurs (8) n'ont pas toujours mis en évidence les causes d'erreurs. La première réaction proposée est :

$$SCN^- + 4I_2 + 4H_2O \rightarrow SO_4^{--} + 7I^- + 8H^+ + ICN. \qquad (1)$$

L'iode est versé en excès et après un temps variable, l'excès est titré par du thiosulfate. Il se produit une erreur due à la légère dismutation de l'iode au *p*H de la réaction (*p*H = 8,3) et au fait que la réaction (1) n'est pas quantitative. En effet celle-ci est la somme de deux réactions :

$$SCN^- + 3I_2 + 4H_2O \rightarrow SO_4^{--} + 6I^- + 7H^+ + HCN. \qquad (2)$$

$$HCN + I_2 \rightarrow ICN + I^- + H^+. \qquad (3)$$

La première réaction est lente, et la deuxième rapide mais non quantitative.

Cette erreur est éliminée si on acidifie la solution avant de doser l'excès d'iode. La réaction (3) et la dismutation de l'iode rétrogradent complètement. La réaction globale est alors réduite à la réaction (2) qui est quantitative au bout d'un temps suffisamment grand (4 heures).

Pour accélérer la réaction certains auteurs ont essayé d'opérer à un *p*H plus élevé. Mais si la réaction (2) s'accélère bien, il apparaît une réaction secondaire :

$$ICN + H_2O \rightarrow I^- + CNO^- + 3H^+ \qquad (4)$$

qui n'est pas réversible. Elle ne rétrograde pas lorsque l'acidité augmente. On ne peut alors qu'attendre longtemps pour qu'elle soit complète, afin d'avoir une réaction globale définie. Le but n'est donc pas atteint complètement.

Ceci est prouvé par l'essai suivant : 10 cm^3 de thiocyanate 0,05025 M sont additionnés de 60 cm^3 de soude 2 N et de 50 cm^3 d'iode 0,0990 N. Le thiocyanate correspond à $3{,}015.10^{-3}$ normalités d'oxydant selon la réaction (2) et à $4{,}02.10^{-3}$ selon la réaction (2) + (3) ou (2) + (3) + (4). Après acidification le thiosulfate ajouté en retour nous indique que la normalité d'iode ayant réagi est de :

$2{,}98.10^{-3}$ N	au bout de	2 minutes
$3{,}77.10^{-3}$ N	»	17 »
$4{,}01.10^{-3}$ N	»	38 »

Ainsi en milieu alcalin, le thiocyanate s'oxyde en quelques minutes. Mais l'iodure de cyanogène ayant commencé à se détruire il faut, pour avoir une réaction globale définie, attendre que sa destruction soit complète.

De toutes ces complications il résulte que le dosage avec l'iode est beaucoup moins pratique que le dosage argentométrique.

Conclusions. — Le potentiel mesuré dans une solution où des traces d'iode et d'iodure sont en équilibre d'oxydo-réduction avec l'ion SCN^-, coïncide avec celui mesuré dans une solution de thiocyanate pur ou en présence d'ions Ce^{3+} et Ce^{4+}.

Ce potentiel n'est pas influencé par les ions SO_4^{2-} et CN^-, et il varie comme 0,054 log | SCN^- | comme nous l'avions déjà observé.

Le dosage du thiocyanate par l'iode est trop lent pour être utilisable.

C. — Oxydation par le permanganate

Nous avons étudié :

1° La réduction d'une trace de permanganate versée dans une solution d'ions thiocyaniques à différents *p*H.

2° La variation du potentiel lors du titrage du thiocyanate par le permanganate à *p*H 0.

I. — Prévision des phénomènes. — La comparaison des courbes de potentiel apparent des systèmes oxydo-réducteurs du manganèse et de l'ion SCN^- permet de prévoir les réactions qui doivent se produire aux différents *p*H. Nous avons vérifié l'accord entre ces prévisions et les faits expérimentaux (1*).

II. — Mesures de potentiel. — A 25 cm^3 de thiocyanate 0,2 M additionnés de 25 cm^3 de solution tampon, nous ajoutons une trace de permanganate. Le potentiel décroît régulièrement vers un palier stable (les paliers de potentiel ont pu être suivis pendant 3 jours en milieu acide). L'empoisonnement est rare et se produit surtout pour

(1*) R. Gauguin, *J. Chim. Phys.*, 1945, 42, 136.

les *p*H élevés. Les nombres donnés (tableau III) à *p*H 11,2 et 13,8 sont deux exemples de résultats obtenus en milieu alcalin.

Les valeurs du potentiel concordent avec celles déterminées par ailleurs (fig. 7), sauf au-dessus de *p*H 11 où elles leur sont très supérieures. Dans ce dernier cas, si on attend suffisamment longtemps l'électrode s'empoisonne et le potentiel ne revient jamais à sa valeur primitive.

TABLEAU III

*p*H	0,2	1,0	4,1	5,05	6,1	6,65	7,1	8,1	8,95	9,05	11,2	13,8
Nombre de mesures .	4	2	1	3	1	1	4	2	1	5		
Potentiel moyen en mv.	633	620	634	632	618	618	587	541	472	460	390	416

Etude du potentiel en solution alcaline. — Le potentiel que l'on mesure en milieu alcalin est imposé par le manganate. Celui-ci ne se réduit que très lentement et l'électrode s'empoisonne peu à peu (par

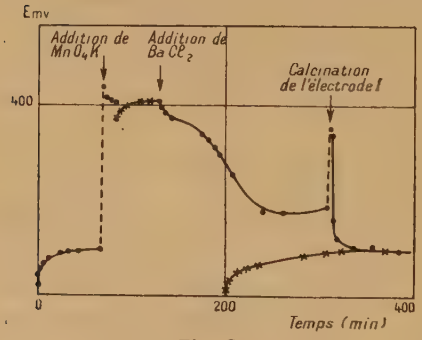


Fig. 8.

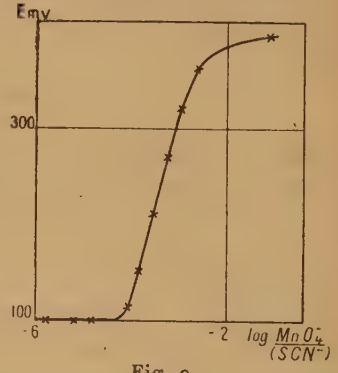


Fig. 9.

l'ion SCN^- ou par adsorption de bioxyde de manganèse). Son potentiel perd donc toute signification.

Ceci est illustré par les deux essais suivants :

1° Après l'addition du permanganate, alors que le potentiel de l'électrode se stabilise à 408 mv. (au lieu de 100 mv.), nous précipitons le manganate formé, par addition de chlorure de baryum (fig. 8). Immédiatement le potentiel descend et tend vers celui du thiocyanate. S'il ne l'atteint pas, c'est uniquement parce que l'électrode est empoi-

sonnée, comme on peut le constater en la calcinant ou en suivant le potentiel d'une nouvelle électrode. C'est donc bien le manganate qui impose son potentiel.

2° Inversement lorsqu'on verse du manganate dans une solution de thiocyanate à *p*H 14, le potentiel tend vers celui du manganate dès que la concentration des ions MnO_4^{2-} est supérieure à 10^{-4} (fig. 9).

III. — Variation du potentiel au cours du dosage de l'ion SCN^- par le permanganate. — 10 cm³ de thiocyanate 0,2000 M additionnés de 10 cm³ d'acide sulfurique 2 N sont titrés par du permanganate 0,396 N. La concentration de l'acide est maintenue normale par addition d'acide sulfurique 21 N. L'électrode s'empoisonne souvent avant la fin du dosage (5 fois sur 7 à l'air libre, 11 fois sur 12 en atmosphère d'azote).

Vitesse de réaction. — La vitesse d'installation du potentiel passe par un minimum au cours du dosage. L'ion Mn^{2+} ne donnant pas de potentiel, on doit voir dans ce phénomène une action catalytique de cet ion sur l'établissement du potentiel (Mn^{2+} est également un catalyseur d'oxydation). Le ralentissement final de la réaction est dû à l'affaiblissement de la concentration des ions SCN^-.

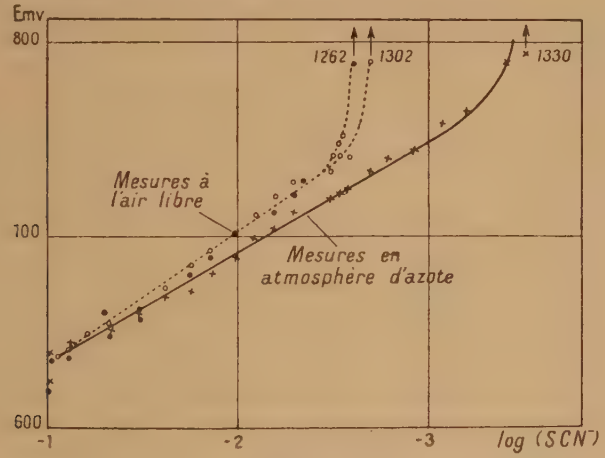


Fig. 10.

Variation du potentiel d'équilibre avec (SCN^-). — L'oxydation s'effectue selon la réaction :

$$5SCN^- + 6MnO_4^- + 13H^+ \rightarrow 5SO_4^{2-} + 5HCN + 6Mn^{2+} + 4H_2O.$$

On peut connaissant la quantité de permanganate ajoutée déduire à chaque instant les concentrations de thiocyanate restant et du sulfate et du cyanure formés.

La force ionique, au cours du dosage, ne varie que de 1,70 à 1,63. L'activité est sensiblement proportionnelle à la concentration. Les courbes $E = f(\log (SCN^-))$ (fig. 10) sont parallèles aux courbes $E = f(\log | SCN^- |)$. En atmosphère d'azote le potentiel suit la loi $E = 0{,}577 - 0{,}058 \log (SCN^-)$ ou $E = 0{,}562 - 0{,}058 \log | SCN^- |$ et à l'air libre $E = E_0 - 0{,}070 \log (SCN^-)$.

Interprétation des résultats. — Les écarts constatés entre les mesures à l'air libre et en atmosphère d'azote proviennent de l'oxydation du thiocyanate par l'air (9) sous l'action catalytique de l'ion Mn^{2+}. Ceci explique qu'il faille moins de permanganate en opérant à l'air libre (28,7 cm³ au lieu de 30,2 cm³) et que le potentiel monte plus vite que la théorie ne le prévoit.

Les mesures en atmosphère d'azote sont seules valables. Elles montrent que la loi de variation du potentiel est identique à celle obtenue avec le cérium (IV) ou avec l'iode. Ici encore, l'oxydation du thiocyanate n'est pas quantitative. Sa concentration est de $10^{-3,5}$ à la fin de la réaction. Cette limite est plus faible que dans le cas du cérium (IV) probablement à cause de l'action catalytique des ions Mn^{2+}.

Ces hypothèses sont vérifiées par l'étude du dosage dans des conditions variées.

IV. — Titrage du thiocyanate par le permanganate. — Nous titrons 15 cm³ de thiocyanate 0,0511 N, acidifiés par H_2SO_4 pour que la concentration finale en acide soit normale, par du permanganate 0,1190 N.

On observe sur 13 dosages qu'il existe une erreur systématique par défaut :

— elle varie de 5,5 o/o à 1,2 o/o lorsque la durée du dosage passe de 8 minutes à 13 secondes;

— elle est indépendante de la nature et de la concentration de l'acide employé.

Un dosage en sens inverse est impossible, il se fait du bioxyde de manganèse réductible seulement par un excès de thiocyanate.

Un dosage en retour permet d'observer (sur 15 mesures) :

— que l'erreur par défaut s'annule puis devient erreur par excès lorsque l'acidité croît;

— que l'erreur par excès augmente avec la durée de la réaction. De nombreux auteurs (10) ont essayé de mettre au point ce dosage. Ils ont donné des explications très variées sur l'erreur constatée. L'explication la plus probable eu égard aux données titrimétriques et potentiométriques est la suivante : l'erreur de 6 o/o observée dans les dosages a pour causes l'oxydation par l'air (5 o/o) et la petitesse de la vitesse de réaction de l'ion SCN^- quand sa concentration est trop

faible (1 o/o). Le renversement du signe de l'erreur lorsque l'acidité croît est dû probablement à un commencement d'oxydation de l'acide cyanhydrique formé comme nous l'avons vérifié ultérieurement (voir p. 26). Ceci explique que l'erreur dans le dosage en retour croît avec la durée de la réaction.

Le dosage ne peut donc être mis au point que dans un cas particulier pour lequel les erreurs se compensent.

Conclusions. — Les données potentiométriques sont en parfait accord avec les réactions entre l'ion SCN^- et le permanganate (formation de MnO_4^{2-}, MnO_2, ou Mn^{2+}). Les mesures de potentiel confirment les résultats obtenus précédemment. En milieu alcalin s'introduit une perturbation due à la lenteur de la réduction du manganate par le thiocyanate. Le dosage de l'ion SCN^- par le permanganate en milieu acide n'est pas pratique, puisqu'il n'est correct que lorsque les différentes erreurs se compensent, c'est-à-dire dans un cas particulier.

D. — Oxydation par l'iodate et titrimétrie de SCN^-

Nous avons montré par ailleurs (2*) comment la variation du potentiel au cours du dosage de l'ion SCN^- par l'iodate permet de conclure :

— que la réaction en milieu acide chlorhydrique doit s'écrire :

$$2SCN^- + 3IO_3^- + 2H^+ + Cl^- \rightarrow 2SO_4^{2-} + 2ICN + ICl + H_2O ;$$

— que le mélange iode-cyanure est plus réducteur que le mélange iode-chlorure.

Par contre cette étude n'amène aucune preuve nouvelle pour la valeur du potentiel de l'ion SCN^-. En effet l'iodate est d'abord réduit en iode et le problème est ramené à l'action étudiée ci-dessus de l'iode sur le thiocyanate.

L'étude du dosage montre que le dernier n'est correct — à 0,4-0,7 o/o près — que si la concentration de l'acide HCl est supérieure à 1 N. Il est alors utilisable jusqu'à une concentration de thiocyanate égale à 10^{-4} M.

E. — Oxydation du thiocyanate par le bromate

Le brome est suffisamment oxydant pour que le bromate soit réduit directement en bromure.

I. — Phénomènes observés. — Nous n'avons jamais pu au cours de 9 essais obtenir une courbe potentiométrique reproductible :

— soit que le potentiel ne revienne pas à sa valeur primitive (écart de 150 mv.),

— soit que l'électrode s'empoisonne fortement.

(2*) R. Gauguin, *Anal. Chim. Acta*, 1949, 3, 272.

Nous devons admettre que le cyanure formé est oxydé partiellement en BrCN, celui-ci ne se réduit que très lentement sous l'action du thiocyanate et l'électrode se trouve empoisonnée avant que l'équilibre soit réalisé.

Si nous ajoutons du bromate toutes les 30 minutes, le potentiel mesuré 1 minute après chaque addition de bromate varie comme l'indique la courbe de la figure 11. Le premier saut de potentiel correspond à la fin de la réaction :

$$SCN^- + BrO_3^- + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + HCN + Br^- + H^+.$$

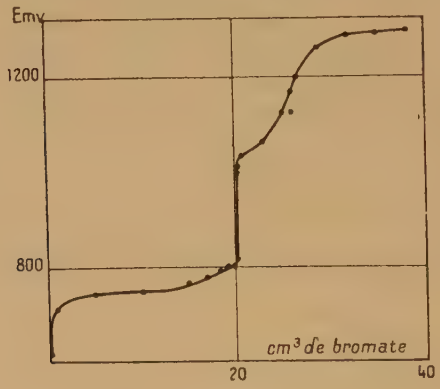


Fig. 11.

Le deuxième correspond approximativement à :

$$3SCN^- + 4BrO_3^- \rightarrow 3SO_4^{2-} + 3BrCN + Br^-.$$

Cette courbe est donc sans signification pour les potentiels mais elle est utilisable pour le dosage du thiocyanate (12). Le premier saut de potentiel correspond à la première réaction avec une erreur qui varie entre 0,3 et 0,8 o/o par défaut.

II. — Titrage du thiocyanate par le bromate. — Des auteurs (11) ont déjà essayé de mettre ce dosage au point. En général ils prenaient des cas particuliers. A 10 cm³ de thiocyanate 0,05025 M on ajoute 50 cm³ de bromate 0,01738 M, 10 cm³ d'acide chlorhydrique 12 N. Après un temps t variable, l'excès de bromate est titré par le thiosulfate après addition d'iodure. Les résultats de 6 mesures sont faussés systématiquement par excès. L'erreur passe de 5 à 18 o/o lorsque la durée du dosage passe de 2 secondes à 10 minutes. Cette erreur est due à la formation de bromure de cyanogène BrCN, qui n'est pas

réduit par l'iodure : l'erreur reste la même si l'on attend après l'addition des ions I^-. Si, avant de verser l'acide chlorhydrique, on ajoute du bromure de potassium, le potentiel initial est abaissé et l'erreur diminue ou change de signe. Ainsi, cette erreur passe progressivement de $-1{,}7$ o/o à $+4$ o/o lorsque t varie entre 1 seconde et 11 minutes. On se heurte donc toujours à la même difficulté : l'existence de 2 systèmes réducteurs successifs et lents. Le dosage ne peut être mis au point que pour un cas particulier, en choisissant un temps convenable pour lequel l'erreur totale est nulle. L'erreur par défaut provenant du premier système est alors compensée par un début d'oxydation du second.

F. — Oxydation par le bichromate

Le bichromate n'oxyde rapidement qu'en milieu acide. Les mesures ne sont faites que dans des solutions où la concentration d'acide sul-

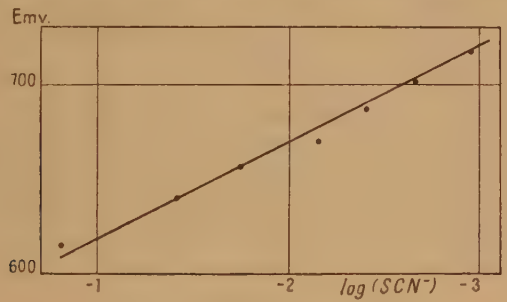


Fig. 12.

furique varie entre 1 et 4 N. Pratiquement, si l'acidité est trop faible aucune mesure n'est possible, le bichromate réagit trop lentement (quelques heures) et l'électrode est empoisonnée avant que l'équilibre des potentiels soit réalisé. Il cesse, d'ailleurs, d'oxyder le thiocyanate bien avant le point équivalent. On observe alors un saut de potentiel comme pour un point équivalent vrai.

La mesure correcte n'est possible qu'en milieu sulfurique 4 N. A ce moment le dosage est exact à 1 o/o près par défaut.

Variations du potentiel avec la concentration du thiocyanate. — D'après l'équation de la réaction :

$$Cr_2O_7^{2-} + SCN^- + 7H^+ \rightarrow SO_4^{2-} + HCN + 2Cr^{3+} + 3H_2O,$$

on peut calculer la concentration du thiocyanate restant. On vérifie la loi de potentiel obtenue précédemment (fig. 12) :

$$E = 0^v57 - 0{,}052 \log (SCN^-).$$

G. — Oxydation par l'hypochlorite

L'hypochlorite est l'un des rares oxydants en milieu alcalin qui soit utilisable.

La réaction $SCN^- + 4ClO^- + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + CNO^- + 4Cl^- + 2H^+$ est étudiée en milieu de soude normale, sur des solutions de thiocyanate 0,1003 M.

Le potentiel se stabilise après des temps variant de 45 à 120 minutes à des valeurs qui croissent lentement mais irrégulièrement lorsque le volume de l'hypochlorite augmente (fig. 13). Ces valeurs sont réparties autour d'une droite $E = 0^v09 - 0{,}010 \log (SCN^-)$.

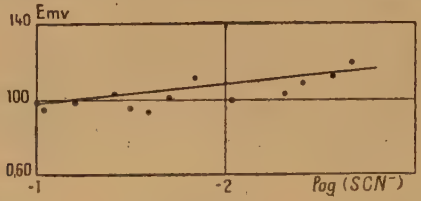


Fig. 13.

Le potentiel pour une concentration de 10^{-1} M est de 0^v10 ce qui correspond bien au potentiel mesuré directement. Le saut de potentiel correspondant au point équivalent se produit pour un volume entaché d'une erreur de 2,5 o/o par défaut. Un dosage en retour est nécessaire pour obtenir des résultats exacts (14).

H. — Oxydants divers

I. — Ferricyanure. — Le ferricyanure a un potentiel voisin de 0^v8, il doit être réduit par le thiocyanate. En fait, les mesures réalisées à *p*H 0, 7, 9 et 13, malgré une durée de 624 heures, ne permettent pas de conclure. La variation du potentiel du mélange en fonction du temps est sensiblement la même que dans les solutions témoins de ferricyanure seul.

II. — Molybdate. — En milieu très acide le potentiel du molybdate est légèrement supérieur à celui du thiocyanate. Effectivement, une petite quantité de molybdate versée dans une solution thiocyanique suffisamment acide fait apparaître une coloration orangée due au complexe $MoO(SCN)_5^{2-}$.

III. — Acide sélénieux (13). — En milieu acide chlorhydrique 1 N l'acide sélénieux additionné de thiocyanate laisse déposer du sélénium en quelques minutes. Cette réduction correspond aux valeurs des potentiels : 0^v74 pour l'acide sélénieux, 0^v58 pour l'acide thiocyanique.

IV. — Vanadate. — Une solution de vanadate est colorée immédiatement en vert par addition de thiocyanate à *p*H 0. A *p*H 1 on n'observe un léger changement de teinte qu'au bout de 2 heures. Aux *p*H supérieurs à 1 on n'observe plus rien. Ceci est encore en accord avec les données théoriques, le potentiel du vanadate à *p*H 0 étant de 1v00 et à *p*H 2 de 0v60.

I. — Formation des complexes ferrithiocyaniques. Précipitation du thiocyanate d'argent

Après avoir vérifié que le potentiel de l'ion SCN^- mesuré directement concorde avec celui mesuré au cours des réactions d'échange d'électrons (réactions d'oxydo-réduction) nous cherchons ce que devient ce potentiel au cours des réactions d'échange d'ions. Nous étudions la variation du potentiel d'une électrode de platine pendant la formation des complexes ferrithiocyaniques et la précipitation du thiocyanate d'argent (3*).

Au cours de cette dernière réaction, pour expliquer les phénomènes observés, nous comparons les indications des électrodes de platine et d'argent.

Nous montrons que le potentiel d'oxydo-réduction mesuré dans une solution contenant des ions ferrithiocyaniques, Fe^{3+} et SCN^- est le résultat de la superposition des actions des différents ions électroactifs. Il est compris entre les potentiels des deux ions composants ; il dépend des concentrations et des électroactivités des ions en présence. Sa signification n'est pas simple et il ne peut servir à déterminer ni les formules, ni les constantes de complexes.

Un phénomène analogue se produit lorsque des ions SCN^- et Ag^+ sont en présence. Lorsque le seul ion électroactif est Ag^+, les électrodes de platine et d'argent indiquent le même potentiel. Si les deux ions Ag^+ et SCN^- sont en présence, l'électrode d'argent indique toujours le potentiel de l'ion Ag^+, ou plus exactement, celui du système $Ag + SCN^- \rightarrow AgSCN + \varepsilon$.

L'électrode de platine indique le même potentiel ou le potentiel d'oxydo-réduction de l'ion SCN^- selon la concentration de ce dernier. Au cours du dosage des ions SCN^- par Ag^+ on observe des courbes potentiométriques inhabituelles dues au changement d'indication de l'électrode, au cours du dosage.

Accessoirement, l'étude du potentiel de l'électrode d'argent nous permet de déterminer d'une manière simple les produits de solubilité :

$$|Ag^+| \; |Cl^-| = 10^{-9,7} \qquad |Ag^+| \; |I^-| = 10^{-15,9}$$
$$|Ag^+| \; |SCN^-| = 10^{-11,2}.$$

(3*) R. Gauguin, *Anal. Chim. Acta*, 1949, 3, 370.

CHAPITRE III

POTENTIEL DE L'ION ET DE L'ACIDE CYANHYDRIQUE

I. — Mesure directe. — Nous avons déterminé (4*) comme pour l'ion SCN^- le potentiel pris par un fil de platine dans une solution d'ion CN^- à différents *p*H.

Nous avons retrouvé un phénomène d'empoisonnement — semblable à celui observé avec l'ion SCN^- — dépendant de la polarisation initiale et, en plus, de la présence d'hydrogène dissous dans la solution.

Le potentiel d'une solution de cyanure M/10 varie selon les lois (fig. 14) :

$E = 0^v68 - 0{,}058\ pH$	de *p*H 0 à *p*H 9,1
$E = 0^v15$	de *p*H 9,1 à *p*H 13
$E = 0^v91 - 0{,}058\ pH$	au-dessus de *p*H 13

La difficulté des mesures ne nous a pas permis d'étudier expérimentalement la variation du potentiel avec la concentration du cyanure. Nous verrons ci-dessous comment on peut retrouver cette variation par un moyen détourné.

II. — Variation du potentiel au cours de l'oxydation des ions CN^-. — 1) Nous avons vérifié que les réactions d'oxydo-réduction entre le cyanure et le permanganate se réalisent effectivement dans les limites de *p*H prévues par la comparaison des potentiels apparents.

L'étude du potentiel mesuré au cours de l'oxydation de l'acide cyanhydrique par le permanganate nous a conduit à admettre qu'il correspond au système réversible $HCN/(CN)_2$ de potentiel normal 0^v80.

2) Nous avons par ailleurs constaté que l'iodate et le cérium (IV) à *p*H 0 n'oxydent pratiquement pas le cyanure bien que leur potentiel soit supérieur au potentiel des ions CN^-.

3) Le système iode-iodure ne permet pas, comme dans le cas du thiocyanate, de préciser le potentiel du cyanure. Nous avons montré (5*) que l'action de l'iode constitue une réaction à part mettant en jeu un autre système oxydo-réducteur :

$$2CN^- + I_2 \rightleftarrows 2CNI + 2\varepsilon.$$

(4*) R. Gauguin, *Bull. Soc. Chim.*, 1948, **15**, 1048.
(5*) R. Gauguin, *Bull. Soc. Chim.*, 1948, **15**, 1052.

Nous l'avons étudié à différents *p*H et nous en avons déduit son potentiel normal : $0^{v}11$. Nous avons pu également déduire de l'étude potentiométrique les potentiels normaux des différents systèmes oxydo-réducteurs et les constantes des équilibres auxquels participent les ions et molécules CNI, CN^-, I_2, I^-, I_3^-, en particulier la constante $\frac{|I_2| \cdot |CN^-|}{|I^-| \cdot |ICN|} = 10^{-8,8}$.

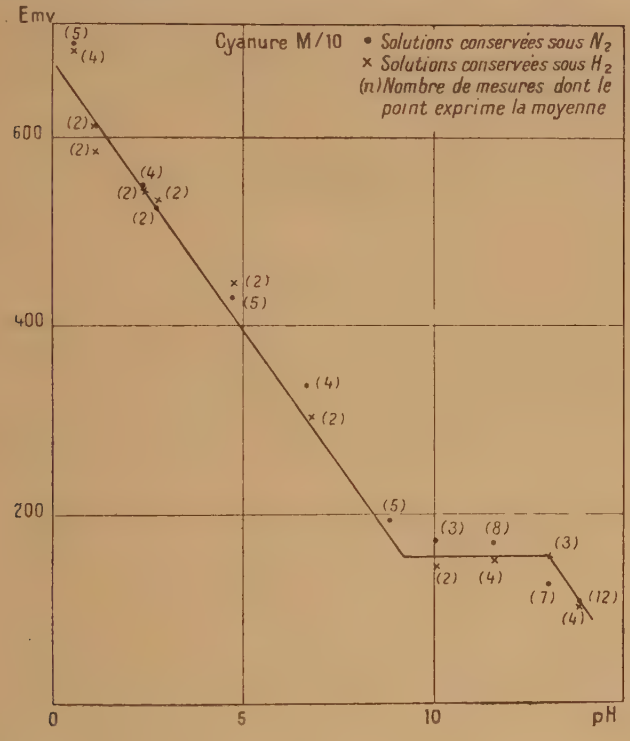


Fig. 14.

III. — Variation du potentiel au cours de la formation de complexes cyanés ou de la précipitation d'un cyanure. — Nous avons étudié ces deux cas lors de l'addition d'ions Ag^+ à une solution de cyanure (6*).

L'électrode d'argent prend un potentiel qui correspond aux systèmes :

$Ag + 2CN^- \rightleftarrows Ag(CN)_2^- + \varepsilon$	de potentiel normal — $0^{v}40$
$Ag(CN)_2^- + Ag \rightleftarrows [Ag(CN)_2]Ag + \varepsilon$	» » » + $0^{v}14$
$Ag \rightleftarrows Ag^+ + \varepsilon$	» » » + $0^{v}80$

(6*) R. Gauguin, *J. Chim. Phys.*, 1945, **42**, 28.

Nous avons établi ces hypothèses à partir de l'étude potentiométrique du dosage d'ions CN^- par Ag^+. Nous les avons vérifiées par l'étude de la stabilité du complexe $Ag(CN)_2^-$ et de la solubilité du précipité $[Ag(CN)_2]Ag$ en fonction du *p*H. Cette étude nous a permis de déterminer les constantes :

$$\frac{|\,Ag^+\,|\,.\,|\,CN^-\,|^2}{|\,Ag(CN)_2\,|} = 10^{-20,7} \qquad |\,AgCN_2^-\,|\,.\,|\,Ag^+\,| = 10^{-11,3}.$$

Le potentiel de l'électrode de platine ne permet pas de comparaisons quantitatives car elle est fortement empoisonnée tant qu'il n'y a pas dans la solution un excès d'ions Ag^+ libres.

CHAPITRE IV

SUR LA SIGNIFICATION PRATIQUE DES POTENTIELS MESURÉS DANS LE CAS DES SYSTÈMES NON RÉVERSIBLES

Cas du thiocyanate et du cyanure

Le potentiel réversible du système Fe^{2+}/Fe^{3+} et le potentiel limite de l'ion Fe^{3+} suivent respectivement les lois :

$$E = E_0 + 0{,}058 \log \frac{|\ Fe^{3+}\ |}{|\ Fe^{2+}\ |}$$
$$E = E_1 + 0{,}058 \log\ |\ Fe^{3+}\ |\ .$$

On remarque que le coefficient du logarithme est égal à celui prévu par la thermodynamique. Nous admettons la généralité de cette remarque : la valeur du coefficient du logarithme permet de connaître dans tous les cas le nombre d'électrons mis en jeu dans le système oxydo-réducteur.

I. — Potentiel apparent de l'ion SCN^- en fonction du pH. — 1. — *Lorsque le pH est inférieur à 7* le potentiel indiqué par l'électrode suit la loi :

$$E = 0^v57 - 0{,}058 \log\ |\ SCN^-\ |\ .$$

Il correspond donc à un système avec échange d'un seul électron par ion SCN^- et sans échange de proton (le pH n'intervenant pas).

Le système le plus plausible est $2SCN^- \rightleftarrows (SCN)_2 + 2\varepsilon$.

Cette hypothèse est en accord avec le fait qu'en milieu non aqueux l'oxydation électrolytique (15) ou chimique (16) du thiocyanate conduit à la formation de thiocyanogène. Cette réaction est alors réversible, le thiocyanogène oxyde les iodures en iode, le thiocyanate cuivreux en thiocyanate cuivrique, le fer métallique en ion Fe^{3+} (15). L'oxydation de l'iodure, par exemple, est quantitative en solution non aqueuse.

En solution aqueuse les réactions sont perturbées par la dismutation (7*) du thiocyanogène selon la réaction (17) :

$$3(SCN)_2 + 4H_2O \rightleftarrows 5SCN^- + SO_4^{2-} + HCN + 7H^+.$$

(7*) R. Gauguin, *Anal. Chim. Acta*, 1948, 2, 177.

Cette réaction est pratiquement irréversible. Ceci permet d'expliquer la réaction globale d'oxydation que l'on peut déduire des relations stœchiométriques des dosages. Un ion SCN^- exige 6 normalités d'oxydant, conformément aux systèmes :

$$6SCN^- \rightleftarrows 3(SCN)_2 + 6\varepsilon$$
$$3(SCN)_2 + 4H_2O \rightarrow 5SCN^- + SO_4^{2-} + HCN + 7H^+$$
$$SCN^- + 4H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + HCN + 7H^+ + 6\varepsilon$$

Le système global est pratiquement irréversible par suite de l'irréversibilité de la deuxième réaction partielle.

Admettant l'oxydation du thiocyanate en thiocyanogène, on constate que l'activité de ce dernier (qui doit varier avec le *p*H, et aussi avec la quantité de thiocyanate oxydé) est sans influence sur le potentiel. Celui-ci n'est donc pas réversible : c'est un potentiel limite comme nous le montrons plus loin.

2. — *Au-dessus de* p*H* 7, les potentiels mesurés directement ou lors de l'oxydation par l'iode, le permanganate, l'hypochlorite, suivent la loi :

$$E = 1^v17 - 0{,}077\,p\mathrm{H} - 0{,}010 \log [SCN^-].$$

Le thiocyanate peut participer à 3 systèmes oxydo-réducteurs avec oxydation en sulfate :

$$SCN^- + 4H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + CN^- + 8H^+ + 6\varepsilon$$
$$SCN^- + 5H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + CNO^- + 10H^+ + 8\varepsilon$$
$$SCN^- + 7H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + CO_3^{2-} + NH_3 + 11H^+ + 8\varepsilon.$$

Le calcul montre que le premier système donne les coefficients les plus rapprochés des coefficients expérimentaux :

$$E = E_1 - 0{,}0774\,p\mathrm{H} - 0{,}00968 \log \mid SCN^- \mid + 0{,}00968 \log \mid SO_4^{2-} \mid \mid CN^- \mid.$$

Ici encore, on peut admettre que c'est ce système qui impose son potentiel, mais on remarque que l'activité des états oxydés SO_4^{2-} et CN^- n'agit pas sur le potentiel. Celui-ci est irréversible (v. ci-dessous).

3. — *Courbes thermodynamiques.* — Bjerrum et Kirsher (19) ont déduit des propriétés des solutions d'aurithiocyanate $Au(SCN)_4^-$ que le potentiel normal du système $SCN^-/(SCN)_2$ supposé réversible devait être de 0^v769.

D'après les potentiels chimiques on calcule la variation d'énergie mise en jeu dans le système :

$$SCN^- + 4H_2O \rightleftarrows SO_4^{2-} + CN^- + 8H^+ + 6\varepsilon \qquad \Delta F = 66\,070 \text{ cal.}$$

On en déduit que le système $SCN^-/SO_4^{2-} + CN^-$ doit avoir un potentiel normal de 0^v48.

On peut alors tracer la courbe théorique du potentiel apparent en fonction du *p*H (courbe ABCDE, fig. 15).

4. — *Comparaison des potentiels.* — La courbe des potentiels mesurés (courbe A'B'D'E', fig. 15) en fonction du *p*H est parallèle à la courbe des potentiels thermodynamiques : la partie A'B' se déduit de la partie AB par une translation de — o^{v}20, et la courbe B'D'E' se déduit de CDE par une translation de + o^{v}69.

Le thiocyanate et le thiocyanogène peuvent respectivement être oxydé ou réduit rapidement. Le système $SCN^-/(SCN)_2$ qui intervient à $pH < 7$ est donc réversible, comme l'est le système Fe^{2+}/Fe^{3+}.

En milieu aqueux, la dismutation du thiocyanogène est presque

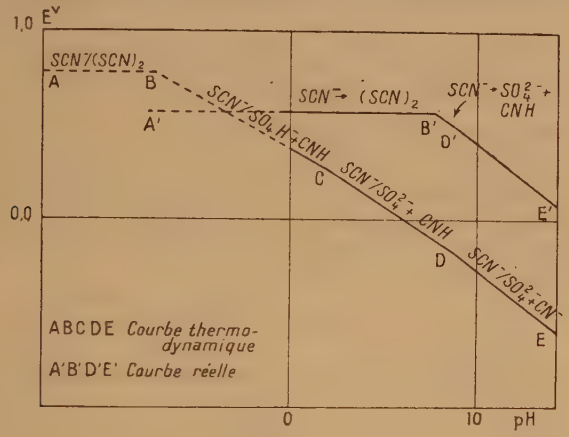


Fig. 15.

complète, puisqu'il ne peut être décelé. Son activité reste donc toujours trop faible pour qu'il soit électroactif, comme nous l'avons rappelé pour le cas du système Fe^{2+}/Fe^{3+} (p. 2). On observe donc le potentiel limite de l'ion antagoniste : SCN^-. En milieu aqueux on ne peut observer que ce potentiel.

Le système $SCN^-/SO_4^{2-} + CN^-$ (qui intervient à $pH > 7$) est irréversible : si l'ion SCN^- s'oxyde assez vite, le mélange $SO_4^{2-} + CN^-$ ne se réduit pratiquement pas. Seul l'ion SCN^- est électroactif et le potentiel mesuré est le potentiel irréversible de cet ion (p. 3).

Bien que dans les deux cas l'ion SCN^- soit seul électroactif, il existe une différence de propriétés :

— le potentiel normal limite (o$_{v}$57 — correspondant au système réversible $SCN^-/(SCN)_2$, observé à $pH < 7$) est inférieur au potentiel normal thermodynamique (o^{v}77) ;

— le potentiel normal irréversible (1^{v}17 — correspondant au système irréversible $SCN^-/SO_4^{2-} + CN^-$, observé à $pH > 7$) est supérieur au potentiel normal thermodynamique (o^{v}48). Comme nous le verrons cette différence de nature tient à une différence d'ordre de

grandeur des activités limites nécessaires pour que les ions considérés soient électroactifs.

II. — Potentiel apparent de l'ion CN^- en fonction du pH. — Le seul élément que l'on ait pu déterminer est la variation du potentiel en fonction du pH.

1° *Lorsque le* p*H est inférieur à 9,1* (pK de l'acide cyanhydrique) le potentiel d'une solution décimoléculaire de HCN suit la loi $E = 0^v68 - 0{,}058\,p\mathrm{H}$.

Le cyanure peut participer à trois systèmes oxydo-réducteurs :

$$\begin{array}{rl} HCN/(CN)_2 & 2HCN \rightleftarrows (CN)_2 + 2\varepsilon + 2H^+ \\ HCN/CNO^- & \begin{cases} HCN + H_2O \rightleftarrows HCNO + 2\varepsilon + 2H^+ \text{ à } p\mathrm{H} < 3{,}7 \\ HCN + H_2O \rightleftarrows CNO^- + 2\varepsilon + 3H^+ \text{ à } p\mathrm{H} > 3{,}7 \end{cases} \end{array}$$

(le pK de l'acide cyanique est égal à 3,7).

Seul le système $HCN/(CN)_2$ a un potentiel apparent qui varie uniformément de pH 0 à pH 9,1 comme $0{,}058\ p\mathrm{H}$. C'est donc lui qui impose son potentiel. L'étude de l'oxydation de l'acide cyanhydrique à pH 4,65 par l'ion MnO_4^- confirme ce résultat. On observe que le potentiel mesuré est réversible et suit la loi :

$$E = 0{,}797 + 0{,}029 \log \frac{|\,(CN)_2\,|\ |\,H^+\,|^2}{|\,HCN\,|^2}.$$

Le potentiel mesuré dans une solution de cyanure seul est donc un potentiel limite.

2° *Lorsque le* p*H est compris entre 9,1 et 13*, le potentiel est indépendant du pH et reste égal à 0^v15 pour une solution M/10. Il correspond à un système ne mettant pas en jeu de protons. Parmi les systèmes possibles :

$$\begin{array}{c} 2CN^- \rightleftarrows (CN)_2 + 2\varepsilon \\ CN^- + H_2O \rightleftarrows CNO^- + 2H^+ + 2\varepsilon \\ CN^- + 3H_2O \rightleftarrows CO_3^{2-} + NH_3 + 3H^+ + 2\varepsilon \end{array}$$

seul le premier convient.

3° *Lorsque le* p*H est supérieur à 13*, le potentiel décroît de nouveau. La précision des mesures porte sur un intervalle d'une unité de pH. Elle ne permet pas d'apprécier plus que la probabilité pour que la pente soit 0^v058. D'ailleurs la réaction la plus plausible est $CN^- + H_2O \rightleftarrows CNO^- + 2H^+ + 2\varepsilon$ donnant justement une pente de 0,058. La loi de variation du potentiel serait alors $E = 0^v91 - 0{,}058\,p\mathrm{H}$ (pour une solution M/10).

4° *Potentiels thermodynamiques.* — On peut calculer les variations d'énergie libre mises en jeu dans les systèmes oxydo-réducteurs :

$$\begin{array}{rll} 2HCN \rightleftarrows (CN)_2 + 2H^+ + 2\varepsilon & & \Delta F = 36\,960 \text{ cal.} \\ 2CN^- \rightleftarrows (CN)_2 + 2\varepsilon & & \Delta F = 13\,260 \text{ cal.} \\ CN^- + H_2O \rightleftarrows CNO^- + 2H^+ + 2\varepsilon & & \Delta F = 6\,560 \text{ cal.} \end{array}$$

On en déduit les potentiels normaux :

0v81	pour	$HCN/(CN)_2$
0v29	pour	$CN^-/(CN)_2$
0v14	pour	CN^-/CNO^-.

Nous traçons alors les variations théoriques du potentiel apparent en fonction du *p*H (courbes ABCD et EFG, fig. 16).

Remarque. — La courbe EFG est située au-dessus de la courbe ABCD. Ceci correspond au fait que le cyanogène n'est jamais stable en solution : il se dismute (7*).

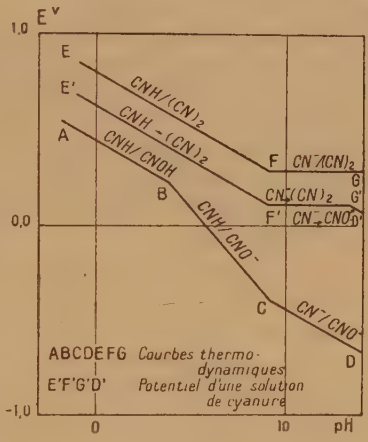


Fig. 16.

5° *Comparaison des potentiels.* — Le potentiel normal du système réversible $HCN/(CN)_2$ mesuré lors de l'oxydation de l'acide cyanhydrique par le permanganate (0v797) est en bon accord avec le potentiel thermodynamique (0v81).

Les systèmes $HCN/(CN)_2$ ou $CN^-/(CN)_2$ sont réversibles. Une solution de cyanure seul (ou d'acide cyanhydrique seul) contient une concentration en cyanogène trop faible pour que celui-ci soit électroactif. Le potentiel mesuré est donc (comme pour l'ion thiocyanique en milieu acide) le potentiel limite de l'ion CN^- (ou de l'acide HCN). Ce potentiel limite doit varier avec l'activité des ions CN^- comme le potentiel thermodynamique. On peut donc déduire de nos résultats les deux lois :

$$E = 0{,}62 + 0{,}058 \log \frac{H^+}{|CN^-|} \text{ pour } HCN/(CN)_2$$

$$E = 0^v10 + 0{,}058 \log \frac{1}{|CN^-|} \text{ pour } CN^-/(CN)_2.$$

Par contre le système CN^-/CNO^- (observé au-dessus de *p*H 13) est irréversible (CNO^- est difficilement réductible). Seul l'ion CN^- doit être électroactif, et le potentiel mesuré au-dessus de *p*H 13 est le potentiel irréversible de l'ion électroactif CN^-.

Comme précédemment, nous pouvons déduire de nos résultats la loi :

$$E = 0^v88 + 0{,}029 \log \frac{|H^+|^2}{|CN^-|}.$$

On peut alors tracer la courbe des potentiels mesurés dans une solution de cyanure seul (E'F'G'D'). Elle est parallèle successivement aux deux courbes thermodynamiques. La partie E'F'G' s'obtient par une translation de — o^{v}19 de la courbe EFG et la fraction G'D' par une translation de + o^{v}74 de la courbe CD.

Comme dans le cas de l'ion SCN^-, la différence de nature des potentiels de l'ion CN^- entraîne la même différence de propriétés :

— le potentiel normal limite (o^{v}10 — correspondant au système réversible $CN^-/(CN)_2$ observé à $p\mathrm{H} < 13$) est inférieur au potentiel normal thermodynamique;

— le potentiel normal irréversible (o^{v}88 — correspondant au système irréversible CN^-/CNO^-, intervenant à $p\mathrm{H} > 13$) est supérieur au potentiel normal thermodynamique (o^{v}14).

III. — Généralisation de la formule des potentiels. — A la suite des observations faites à propos des systèmes étudiés, nous proposons de distinguer « expérimentalement » trois sortes de potentiels d'oxydo-réduction :

1° *Les potentiels réversibles.* — Les corps participant à la réaction d'échange d'électrons sont tous électroactifs. Le potentiel normal mesuré est alors égal au potentiel normal thermodynamique.

2° *Les potentiels irréversibles.* — Dans toutes les conditions opératoires « réalisables pratiquement » les corps participant à la réaction électronique ne sont pas tous électroactifs. Le potentiel mesuré est toujours égal au potentiel séparé de l'ion électroactif. Il est différent du potentiel thermodynamique.

Remarque. — Un système oxydo-réducteur ne peut comporter que des corps non électroactifs. Il est alors impossible de mesurer un potentiel défini.

3° *Les potentiels limites.* — C'est un cas intermédiaire, observé sur des systèmes réversibles. Lorsque la concentration de l'un des ions du système devient trop faible, il cesse d'être électroactif. Le potentiel mesuré est alors différent du potentiel thermodynamique. Dans ces deux derniers cas le potentiel suit des lois analogues :

$$E = E_0 + \frac{0{,}058}{n} \log |\,Ox\,|^m \qquad \text{ou} \qquad E = E_0 + \frac{0{,}058}{n} \log \frac{1}{|\,Red\,|^p}.$$

Remarque. — La théorie exposée ci-dessous nous amène à corriger ces définitions. Les potentiels irréversibles et les potentiels limites sont de même nature mais la concentration limite d'électro-activité est supérieure à 1 pour les potentiels irréversibles, et inférieure à 1 pour les potentiels limites. Si la concentration limite est très supérieure à 1, elle peut n'être pas réalisable pratiquement et on ne peut

observer que le potentiel irréversible (ce qui correspond à notre définition expérimentale).

Propriétés des potentiels normaux. — *a*) Potentiels irréversibles : si seul, le réducteur est électroactif le potentiel normal irréversible est supérieur au potentiel normal thermodynamique, $E_{0\,irr} > E_0$.

C'est le cas du potentiel du système $SCN^-/SO_4^{2-} + CN^-$.

b) Potentiels limites : si seul, le réducteur est électroactif le potentiel normal limite est inférieur au potentiel normal thermodynamique $E_{0\,lim} < E_0$.

C'est le cas du potentiel du système $CN^-/(CN)_2$ lorsque l'ion CN^- est seul.

Formule des potentiels. — Le parallélisme qui existe entre l'électroactivité d'un corps et sa vitesse de réaction donne l'idée d'introduire, dans la formule des potentiels, un terme correctif qui tiendrait compte de la vitesse de réaction. La formule la plus simple qui rend compte de toutes les propriétés du potentiel d'un système $m\mathrm{Ox} + n\varepsilon \rightleftarrows p\,\mathrm{Red}$ est la suivante :

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{\left(\frac{I}{X} + |\,Ox\,|\right)^m}{\left(\frac{I}{Y} + |\,Red\,|\right)^p}$$

où E_0 est le potentiel thermodynamique, X et Y des fonctions croissantes des constantes k_1 et k_2 des vitesses des deux réactions inverses.

Différents cas peuvent se présenter :

1° *Systèmes réversibles.* — Les deux réactions inverses sont rapides, k_1 et k_2, donc X et Y sont grands. On peut alors négliger $\frac{I}{X}$ et $\frac{I}{Y}$ respectivement devant $|\,Ox\,|$ et $|\,Red\,|$. Nous retrouvons la formule des potentiels réversibles :

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{|\,Ox\,|^m}{|\,Red\,|^p}.$$

Ainsi l'iodure s'oxyde rapidement selon la réaction :

$$2I^- \rightleftarrows I_2 + 2\varepsilon.$$

L'iode se réduit très vite selon la réaction inverse et le potentiel suit la loi théorique :

$$E = 0{,}62 + \frac{RT}{2F} \log \frac{|\,I_2\,|}{|\,I^-\,|^2}.$$

2° *Systèmes non réversibles.* — Si la concentration de l'oxydant devient négligeable devant $\frac{I}{X}$ le potentiel suit la loi :

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \log \left(\frac{I}{X}\right)^m + \frac{RT}{nF} \log \frac{1}{|\,Red\,|^p}.$$

L'oxydant cesse d'être électroactif. Inversement si la concentration du réducteur est négligeable devant $\frac{I}{Y}$ le potentiel suit la loi :

$$E = E_0 - \frac{RT}{Fu} \log \left(\frac{I}{Y}\right)^p + \frac{RT}{nF} \log |\, Ox \,|^m.$$

Le réducteur n'est pas électroactif.

Nous voyons que $\frac{I}{X}$ et $\frac{I}{Y}$ jouent le rôle d'une concentration limite, au-dessous de laquelle l'oxydant ou le réducteur cesse d'être électroactifs.

a) Potentiels limites : $\frac{I}{X}\left(\text{ou } \frac{I}{Y}\right) < 1$. La concentration limite étant inférieure à 1, on peut observer expérimentalement deux formules de potentiel sur le même système. Lorsque la concentration de l'ion considéré est supérieure à la concentration limite le potentiel mesuré est un potentiel réversible. Lorsqu'elle est inférieure à la concentration limite on mesure le potentiel limite de l'ion antagoniste.

Exemple. — Un mélange d'ions Fe^{3+} et Fe^{2+} constitue un système réversible tant que $|\, Fe^{2+} \,| > 10^{-4,8}$. En dessous de cette limite l'ion Fe^{2+} cesse d'être électroactif.

b) Potentiels irréversibles : $\frac{I}{X}\left(\text{ou } \frac{I}{Y}\right) > 1$. La concentration limite étant supérieure à 1, on ne peut plus observer dans les conditions usuelles ($C = 1$ à 10^{-3} en général) le système dans un état réversible. On ne peut mesurer que le « potentiel irréversible » de l'ion électroactif.

C'est le potentiel limite d'un ion d'un système dans lequel la concentration limite de l'ion antagoniste est supérieure à 1, donc souvent irréalisable.

Application de la formule. — Dans ce qui suit, lorsque l'ion électroactif est l'oxydant nous représentons :

— le potentiel normal limite par $E_{0.lim.ox}$,
— le potentiel normal irréversible par $E_{0.irr.ox}$,
— le potentiel limite (hors des conditions normales) $E_{lim.ox}$,
— le potentiel irréversible (hors des conditions normales) $E_{irr.ox}$,
— le potentiel thermodynamique (hors des conditions normales) E_T.

1° Notre formule des potentiels permet d'écrire immédiatement :

$$E_{0.lim.ox} \text{ ou } E_{0.irr.ox} = E_0 - \frac{RT}{nF} \log \left(\frac{1}{Y}\right)^p$$

$$E_{0.lim.red} \text{ ou } E_{0.irr.red} = E_0 + \frac{RT}{nF} \log \left(\frac{1}{X}\right)^m.$$

Le potentiel normal d'un ion est relié directement au potentiel thermodynamique du système où cet ion intervient et à la concentration limite de l'ion antagoniste.

2° Distinction entre les potentiels limites et les potentiels irréversibles :

a) Les potentiels limites sont caractérisés par $\frac{1}{X}$ $\left(\text{ou } \frac{1}{Y}\right) < 1$. On en déduit :

$$E_{0.\text{lim.ox}} > E_0$$
$$E_{0.\text{lim.red}} < E_0.$$

Par exemple, le potentiel normal limite de l'oxydant Fe^{3+} dans le système Fe^{2+}/Fe^{3+} (1^{v}00) est supérieur au potentiel normal thermodynamique (0^{v}75). Inversement, le potentiel normal limite du réducteur CN^- dans le système $CN^-/(CN)_2$ (0^{v}10) est inférieur au potentiel normal thermodynamique (0^{v}27).

b) Les potentiels irréversibles sont caractérisés par $\frac{1}{X}$ $\left(\text{ou } \frac{1}{Y}\right) > 1$. On en déduit :

$$E_{0.\text{irr.ox}} < E_0$$
$$E_{0.\text{irr.red}} > E_0.$$

Ainsi le potentiel normal irréversible du réducteur SCN^- dans le système $SCN^-/SO_4^{2-} + CN^-$ (1^{v}17) est supérieur au potentiel normal thermodynamique (0^{v}515).

3° Potentiels mesurés et potentiel théorique.

Pour des concentrations (Ox) et (Red) données, la thermodynamique permet de prévoir le potentiel :

$$E_T = E_0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{|\,Ox\,|^m}{|\,Red\,|^p}.$$

Le potentiel mesuré est :

$$E_{Ox} = E_0 - \frac{RT}{nF} \log \left(\frac{1}{Y}\right)^p + \frac{RT}{nF} \log |\,Ox\,|^m$$

ou :

$$E_{Red} = E_0 + \frac{RT}{nF} \log \left(\frac{1}{X}\right)^m + \frac{RT}{nF} \log \frac{1}{|\,Red\,|^p}$$

selon que le réducteur ou l'oxydant est électroactif.

La condition $|\,Red\,| < \frac{1}{Y}$ $\left(\text{ou } |\,Ox\,| < \frac{1}{X}\right)$ permet d'écrire :

$$E_{Ox} < E_T$$
$$E_{Red} > E_T.$$

Ces inégalités sont valables pour les potentiels limites ou irréversibles.

Par exemple dans une solution d'ions Fe^{3+} et Fe^{2+} où $|\ Fe^{3+}\ | = 10^{-1}$ et $|\ Fe^{2+}\ | = 10^{-6}$, seul l'oxydant Fe^{3+} est électroactif. Le potentiel mesuré (0^v94) est inférieur au potentiel thermodynamique (1^v07). Dans une solution où $|\ SCN^-\ | = |\ SO_4^{2-}\ | = |\ CN^-\ | = 10^{-1}$ seul le réducteur SCN^- est électroactif. Le potentiel mesuré à pH 14 (0^v10) est supérieur au potentiel thermodynamique (-0^v58).

4° Interprétation concrète de ces résultats : cette formule permet une interprétation des potentiels qui est très plausible. Les corps n'agissent sur le potentiel d'une électrode que s'ils réagissent rapidement. Pour une constante de vitesse donnée, il faut que la concentration du corps réagissant soit suffisamment grande pour que la

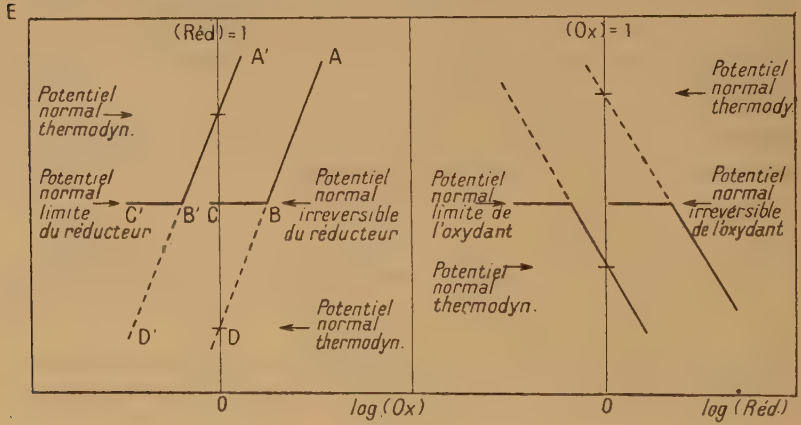


Fig. 17.

vitesse de réaction le soit aussi, et que le corps soit électroactif. Soit alors une solution d'un système oxydo-réducteur. Supposons que les activités de l'oxydant et du réducteur soient assez grandes pour que le système soit réversible. Laissons l'activtié du réducteur constante et diminuons l'activité de l'oxydant. Le potentiel baisse (droites AB, fig. 17). Lorsque l'activité de l'oxydant devient inférieure à l'activité limite l'oxydant cesse d'agir, le potentiel reste constant (BC). Tout se passe comme si l'activité de l'oxydant restait constante et par conséquent supérieure à son activité vraie. Le potentiel mesuré est donc supérieur au potentiel thermodynamique (BD). Ceci est vrai quelle que soit la valeur de l'activité limite, c'est-à-dire pour les potentiels irréversibles ou limites. A la concentration limite (point B ou B') le potentiel irréversible ou limite est égal au potentiel thermodynamique. Faisons alors l'activité du réducteur égale à l'unité. Le potentiel mesuré au point B est le potentiel normal irréversible ($c > 1$). Il faut diminuer la concentration de l'oxydant pour passer

au potentiel normal thermodynamique. Celui-ci est donc inférieur au potentiel irréversible $E_{0.irr.red} > E_0$.

Le potentiel mesuré au point B' est un potentiel normal limite ($c < 1$), il faut augmenter la concentration de l'oxydant pour passer au potentiel normal thermodynamique. Celui-ci est donc supérieur au potentiel normal limite $E_{0.lim.red} < E_0$. Un raisonnement analogue (fig. 17) montre que :

$$E_{lim.ox}(E_{irr.ox}) < E_T \qquad E_{0.lim.ox} > E_0 \qquad E_{0.irr.ox} < E_0.$$

Remarque. — Dans le cas des potentiels irréversibles, la concentration limite est en général trop grande pour être réalisable pratiquement. On ne peut pas mesurer dans ces conditions le potentiel réversible du système.

5° Limite d'électroactivité d'un ion : le potentiel normal mesuré d'un ion est relié au potentiel thermodynamique et à la concentration limite de l'ion antagoniste. On peut donc calculer cette dernière à partir du potentiel théorique et du potentiel expérimental.

Ainsi le potentiel normal limite de l'ion Fe^{3+} est 1ᵛ00. Le potentiel thermodynamique est 0ᵛ735 (potentiels apparents). On en déduit l'activité limite de l'ion Fe^{2+} :

$$\frac{1}{Y} = 10^{\frac{0,73-1,00}{0,058}} = 10^{-4,7}.$$

Ceci a été vérifié expérimentalement (4).

Pour le système $CN^-/(CN)_2$ $E_0 = 0^v27$ $E_{0.lim.red} = 0,10$ donc :

$$\log \frac{1}{X} = \frac{0,10 - 0,27}{0,029} = -6.$$

La concentration limite d'électroactivité du cyanogène est 10^{-6}. Ceci est en accord avec les observations faites lors du dosage par le permanganate. Nous avons observé que dès la première goutte de permanganate (alors que l'activité en cyanogène n'est que de 10^{-4}), le potentiel monte brusquement. Ceci prouve que le cyanogène est déjà électroactif à l'activité de 10^{-4}.

En admettant pour le système $SCN^-/(SCN)_2$ le potentiel thermodynamique 0ᵛ769, nous calculons de même une activité limite de 10^{-7} pour le thiocyanogène. La dismutation, même en milieu acide, doit donc être suffisante pour laisser une concentration de thiocyanogène toujours inférieure à 10^{-7}.

6° Catalyseurs : un catalyseur augmente les vitesses de réaction. Il doit donc abaisser les concentrations limites d'électroactivité des ions.

a) Si les concentrations des ions sont supérieures aux concentrations limites avant l'adjonction de catalyseur (systèmes réversibles),

le potentiel mesuré (égal au potentiel thermodynamique) est indépendant des fonctions $\frac{1}{X}$ et $\frac{1}{Y}$ donc de la vitesse des réactions.

Le médiateur utilisé pour la mesure du potentiel est sans action sur la valeur de celui-ci.

b) Si l'une des concentrations est inférieure à la concentration limite de l'ion considéré (potentiel irréversible ou limite) avant l'adjonction du catalyseur, le potentiel normal mesuré dépend de la concentration limite $\frac{1}{X}$ ou $\frac{1}{Y}$ et par conséquent de la vitesse de réaction. Le catalyseur doit changer le potentiel observé et le rapprocher du potentiel réversible. Rien *a priori* ne permet de supposer que la vitesse de réaction d'un corps est indépendante du corps qui réagit sur lui. Le potentiel d'un système non réversible mesuré au cours d'une réaction chimique doit donc dépendre des autres corps qui interviennent dans la réaction. Il doit être différent du potentiel mesuré dans une solution pure du système considéré.

Pratiquement notre étude montre que ces écarts ne sont pas décelables : le potentiel de l'ion SCN^- en présence d'ions I^-, Mn^{2+}, Ce^{4+}, $Cr_2O_7^{2-}$, Cl^-, etc..., reste toujours égal au potentiel mesuré dans une solution thiocyanique pure, dans la limite des erreurs expérimentales.

Ceci signifie que les fonctions X et Y varient beaucoup moins vite que les vitesses de réaction. Il faudrait une énorme variation de vitesse pour faire varier $\frac{1}{X}$ et par suite le potentiel observé de façon décelable.

IV. — Utilisation des potentiels non réversibles. — Il résulte de ce que nous venons de voir, que le potentiel observé est en général bien défini et pratiquement indépendant de la réaction à laquelle l'ion considéré participe. Il peut alors être utilisé à la prévision des réactions chimiques.

1° Par exemple en milieu acide le potentiel mesuré dans une solution N/10 d'ions SCN^- est voisin de 0^v62. Après addition d'une trace d'iode, lorsque l'équilibre est établi, le potentiel mesuré est de nouveau voisin de 0^v62. A l'équilibre, la solution reste colorée par l'iode. La réaction n'est pas complète ; ceci est en accord avec la valeur du potentiel du système $I_2/2I^-$ (0^v62).

Au-dessus de *p*H 7 le potentiel de l'ion SCN^- décroît rapidement et l'on observe parallèlement que l'iode est décoloré complètement.

De même l'expérience montre que les ions SCN^- et CN^- cessent de réduire MnO_2 respectivement vers *p*H 5 et *p*H 11 ; or la courbe $E = f(pH)$ du système Mn^{2+}/MnO_2 coupe la courbe correspondante de l'ion SCN^- à *p*H 6 et celle de l'ion CN^- à *p*H 11.

Nous avons vérifié que toutes les propriétés chimiques importantes

de l'ion SCN^- ou CN^- vérifient les prévisions faites à partir des potentiels mesurés.

2° La formule établie ($E = E_N - 0{,}058 \log |SCN^-|$ en milieu acide) permet de suivre de façon correcte le potentiel mesuré au cours des titrages par Ce^{4+}, MnO_4^-, ou $Cr_2O_7^{2-}$.

3° Les potentiels non réversibles ont donc la propriété très importante de permettre la prévision des réactions pratiquement irréversibles, comme les potentiels réversibles le permettent pour les systèmes réversibles.

Ils doivent même être employés impérativement, pour les systèmes pratiquement irréversibles, à la place des potentiels réversibles qui donnent des prévisions fausses en l'absence de catalyseur suffisamment actif pour rendre le système réversible. Ainsi le potentiel normal thermodynamique du système $SCN^-/SO_4^{2-} + CN^-$ (0^v515) indique que l'iode (0^v62) doit être réduit dès *p*H 0. Le potentiel normal irréversible (1^v17) indique que l'iode ne doit être réduit qu'à partir de *p*H 7. L'expérience confirme ce dernier résultat.

Les oxydants dont le potentiel est compris entre 0^v515 et 1^v17 pourraient — thermodynamiquement — oxyder SCN^- mais ne le font pas en pratique.

Remarque. — Cette zone de potentiel doit son existence uniquement au fait que l'ion (ou les ions) oxydant conjugué n'est pas réductible.

De même le potentiel thermodynamique de l'ion SCN^- indique que MnO_2 devrait être réduit à tous les *p*H. Le *p*H limite expérimental est 5, en accord avec les prévisions faites à partir des potentiels irréversibles.

Naturellement, le potentiel irréversible d'un ion électroactif n'indique que les propriétés de cet ion et non celui de l'ion conjugué non électroactif. Ainsi tout oxydant de potentiel supérieur au potentiel irréversible de l'ion SCN^- oxyde celui-ci. Mais aucun réducteur (même si son potentiel est inférieur au potentiel de l'ion SCN^-) ne réduit les ions conjugués SO_4^{2-} et CN^-.

Influence des vitesses de réaction. — Un ion électroactif peut encore réagir lentement. Ainsi l'iodate dont le potentiel n'est supérieur que de quelques dixièmes de volt à celui de l'acide cyanhydrique ne l'oxyde pratiquement pas. L'ion CN^- ou CNH ne s'oxydent que lentement. Pour que la réaction se produise rapidement il faut prendre un oxydant de potentiel très supérieur à celui de l'acide cyanhydrique.

Ainsi pour oxyder un réducteur Red_1 il faut un oxydant Ox_2 de potentiel E_2 plus élevé que le potentiel thermodynamique du système Ox_1/Red_1. L'intervalle entre les deux potentiels est la somme de deux parties ;

— l'une est une fonction de la vitesse de réduction de l'ion Ox_1 ; c'est l'écart entre les potentiels normaux thermodynamique et irréversible ;

— l'autre est une fonction de la vitesse d'oxydation propre de Red_1.

Application au dosage du thiocyanate. — Lors de l'oxydation du thiocyanate, c'est le potentiel mesuré dans une solution de thiocyanate seul qui intervient, puisque le système ne peut jamais être réversible. Pour l'oxydation du cyanure, c'est le potentiel réversible du système $CN^-/(CN)_2$ qui intervient ou le potentiel irréversible du système CN^-/CNO^-. On obtient donc les courbes de la figure 18.

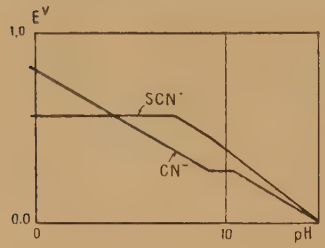


Fig. 18.

On voit que dès pH 4 l'oxydation du thiocyanate doit être suivie automatiquement de celle du cyanure formé. Par contre des ions comme Ce^{4+}, MnO_4^-, $Cr_2O_7^{2-}$ dont le potentiel est supérieur aux potentiels des deux systèmes dès *p*H o devraient oxyder le thiocyanate en SO_4^{2-} et $(CN)_2$. L'oxydation de CN^- en $(CN)_2$ étant beaucoup plus lente (comme nous l'avons remarqué avec Ce^{4+} et MnO_4^-) que celle du thiocyanate elle n'intervient pas. Elle n'est décelable qu'en milieu très acide ou au bout d'un temps très long.

Potentiel au point équivalent. — Les phénomènes y sont très complexes. Nous montrons seulement dans un cas simple que le potentiel prévu par la thermodynamique pour le point équivalent ne peut être vérifié.

Soit deux systèmes réversibles :

$$Red_1 \rightleftarrows Ox_1 + \varepsilon$$
$$Red_2 \rightleftarrows Ox_2 + \varepsilon$$

de potentiel normal E_1 et E_2. Mélangeons Red_1 et Ox_2 en quantités équivalentes. Si la différence $E_2 - E_1$ est suffisamment grande, il ne reste après réaction que très peu des corps Red_1 et Ox_2. Leur concentration peut être inférieure à la concentration limite respective des ions considérés. Les seuls ions électroactifs sont leurs antagonistes Red_2 et Ox_1.

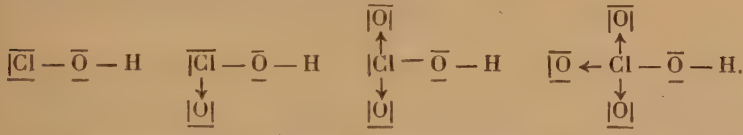
Le potentiel mesuré de ce mélange dépend des potentiels limites E_1' et E_2' et de l'électroactivité de chacun de ces ions. Il a peu de chance d'être égal à $\frac{E_1 + E_2}{2}$ comme le prévoit la théorie.

Dans le cas de deux ions appartenant à des systèmes irréversibles le phénomène est compliqué par le fait que les deux ions prédomi-

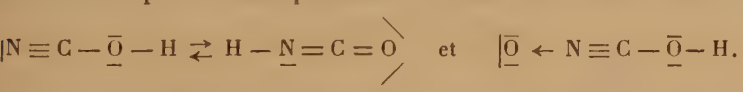
nants Red_2 et Ox_1 sont électro-inertes, et que les ions Red_1 et Ox_2 peuvent cesser de réagir avant d'atteindre l'équilibre théorique.

V. — Analogies de propriétés entre les ions SCN^-, CN^- et halogénés. — Les halogènes ont avec le thiocyanogène et le cyanogène de nombreuses propriétés communes (18). Nous n'en préciserons que trois : leur structure électronique, leurs dismutations et leurs propriétés oxydo-réductrices.

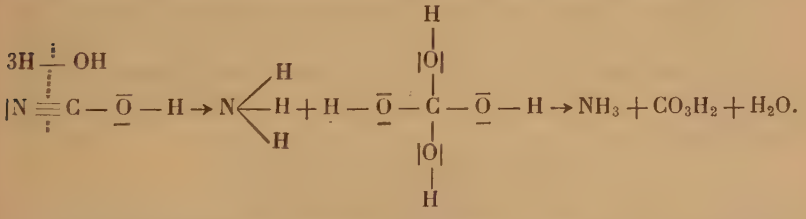
1) *Analogies et différences de structure électronique.* — *a*) L'atome de chlore qui a sept électrons sur sa couche périphérique peut donner une liaison par covalence et trois par coordinence. Ceci explique l'existence des quatre oxacides :



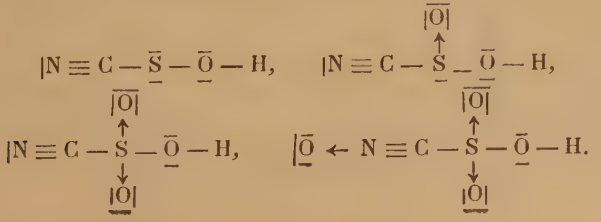
b) Si l'on considère le radical cyanogène $|N \equiv C^*$, on voit qu'il ne peut donner qu'une liaison par covalence et une liaison par coordinence. Il ne peut exister que deux oxacides :



Le premier est l'acide cyanique, le deuxième est inconnu. L'azote moins électronégatif que le chlore a moins tendance à donner des liaisons par coordinence. On sait que par ailleurs l'acide cyanique s'hydrolyse peu à peu en acide carbonique et ammoniaque :



c) Si nous admettons comme formule du radical thiocyanique $|N \equiv C - \bar{S}^*$, nous voyons qu'il peut donner une liaison de covalence et trois de coordination comme l'atome de chlore.



Aucun de ces corps n'est connu. Pourtant il a été préparé (15) des amides de l'acide hypothiocyaneux $NCS-N(C_2H_5)_2$ et $NCS-NH_2$ analogues aux amides $Cl-N(C_2H_5)_2$ et $Cl-NH_2$ de l'acide hypochloreux.

On peut prévoir par analogie avec le cyanogène que le quatrième oxacide (mettant en jeu le doublet de l'azote) n'existe probablement pas.

2) *Analogies des dismutations.* — *a*) Le chlore donne lieu à la suite de dismutations :

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows Cl^- + HClO + H^+$$
$$3HClO \rightleftarrows Cl_2 + HClO_2 + H_2O$$
$$2HClO_2 \rightleftarrows HClO + ClO_3^- + H^+$$
$$2ClO_3^- + H^+ \rightleftarrows ClO_4^- + HClO_2.$$

Nous avons montré (7*) que toutes les valences intermédiaires Cl_2, $HClO$, $HClO_2$, ClO_3^- sont en faux équilibre dans les conditions ordinaires : seuls Cl^- et ClO_4^- devraient être observables si les vitesses des dismutations n'étaient pas très petites.

b) Le cyanogène ne donne qu'une dismutation puisqu'un seul oxacide est connu :

$$(CN)_2 + H_2O \rightleftarrows HCN + HCNO.$$

HCNO instable, s'hydrolyse peu à peu de sorte qu'on peut encore écrire :

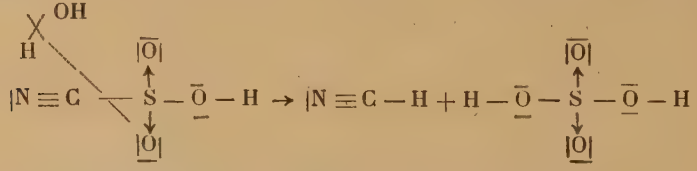
$$(CN)_2 + 3H_2O \rightleftarrows HCN + HCO_3^- + NH_4^+.$$

On peut montrer que le cyanogène est à l'état instable et qu'il n'est observable que grâce à la lenteur de sa dismutation. Seuls les extrêmes CN^- et $HCO_3^- + NH_4^+$ (équivalent à CNOH) sont stables.

c) Il est normal d'admettre, comme l'ont fait certains auteurs (19) que la dismutation du thiocyanogène commence comme celle du chlore. Nous aurons donc (en négligeant les ionisations des acides inconnus) :

$$(SCN)_2 + H_2O \rightleftarrows SCN^- + HSCNO + H^+$$
$$3HSCNO \rightleftarrows (SCN)_2 + HSCNO_2 + H_2O$$
$$2HSCNO_2 \rightleftarrows HSCNO + HSCNO_3.$$

Le dernier corps $HSCNO_3$ s'hydrolyse très fortement, selon le schéma :



(7*) R. Gauguin, *Anal. Chim. Acta*, 1948, 2, 177.

La dismutation de tous les intermédiaires doit être rapide pour qu'on ne puisse les observer. On peut alors écrire la réaction globale déjà rencontrée :

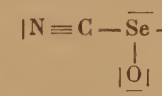
$$3(SCN)_2 + 4H_2O \rightleftarrows 5SCN^- + HCN + SO_4^{2-} + 7H^+.$$

Pour appuyer cette hypothèse, notons qu'il a été constaté par la suite (15) que les amides de l'acide hypothiocyaneux se dismutent dans l'eau en donnant comme le thiocyanogène de l'acide cyanhydrique et de l'acide sulfurique.

Notons également que la dismutation du sélénocyanogène donne de l'acide sélénieux (et non sélénique) :

$$2(SeCN)_2 + 3H_2O \rightleftarrows H_2SeO_3 + 3HSeCN + HCN$$

c'est-à-dire que la rupture de la liaison C — Se se fait sur la molécule :



Si notre hypothèse est exacte, ceci prouverait que le sélénium a moins tendance à donner un électron de son deuxième doublet libre que le soufre. Effectivement l'acide sélénieux est plus difficilement oxydable que l'acide sulfureux.

La dismutation du thiocyanogène est presque totale de sorte que les seuls ions stables sont SCN^- et $SO_4^{2-} + HCN$ (équivalent à $HSCNO_3$).

Ainsi, thiocyanogène et cyanogène présentent des dismutations analogues à celles des halogènes. Comme pour eux, seuls les corps extrêmes sont stables.

3) *Potentiels d'oxydo-réduction.* — Dans l'échelle d'oxydo-réduction ces deux pseudohalogènes se placent de la façon suivante par rapport aux halogènes :

Br^-/Br_2 : 1v09 $SCN^-/(SCN)_2$: 0v77 I^-/I_2 : 0v62 $CN^-/(CN)_2$: 0v29.

Mais le thiocyanogène étant instable, seul intervient le potentiel irréversible de l'ion SCN^-. D'autre part l'acide cyanhydrique est le seul acide faible des 4 acides considérés. De sorte que pratiquement à *p*H 0 l'ordre est le suivant :

Br^-/Br_2 1v09 $HCN/(CN)_2$: 0v81 I^-/I_2 : 0v62 SCN^- . 0v57.

4° *Potentiels d'oxydo-réduction et dismutation.* — *a*) Supposons que les systèmes $2SCN^-/(SCN)_2$, $(SCN)_2/HSCNO$, $HSCNO/HSNO_2$, $HSCNO_2/HSCNO_3$ aient les potentiels normaux E_1, E_2, E_3, E_4. Soit K la constante de l'équilibre :

$$HSCNO_3 + H_2O \rightleftarrows SO_4^{2-} + HCN + 2H^+.$$

La réaction $H_2O + HSCNO_2 \rightleftarrows HSCNO_3 + 2H^+ + 2\varepsilon$ dont le potentiel suit la loi :

$$E = E_4 + 0{,}029 \log \frac{|\,HSCNO_3\,|\;|\,H^+|^2}{|\,HSCNO_2\,|}$$

peut s'écrire :

$$HSCNO_2 + 2H_2O \rightleftarrows SO_4^{2-} + HCN + 4H^+ + 2\varepsilon$$

dont le potentiel doit suivre la loi :

$$E = E'_4 + 0{,}029 \log \frac{|\,SO_4^{2-}\,|\;|\,HCN\,|\;|\,H^+|^4}{|\,HSCNO_2\,|}.$$

On en déduit $E'_4 = E_4 - 0{,}029 \log K$ c'est-à-dire, puisque $K \gg I$, $E'_4 \ll E_4$.

La diminution de E'_4 est suffisamment grande pour que, comme nous l'avons montré (7*), on ne puisse observer que les systèmes $SCN^-/(SCN)_2$, $(SCN)_2/SO_4^{2-} + CN^-$ et $SCN^-/SO_4^{2-} + CN^-$. Ceci explique que la courbe du potentiel de l'ion SCN^- en fonction du *p*H ne fasse intervenir que les systèmes $SCN^-/(SCN)_2$ et $SCN^-/SO_4^{2-} + CN^-$.

Le thiocyanogène est dismuté dès *p*H 0. Or dans les systèmes réversibles la loi de variation du potentiel normal change au *p*H de dismutation (*p*H pour lequel les concentrations de l'ion dismutable et des ions dismutés sont normales), nous avons trouvé expérimentalement que ce *p*H était voisin de 7. Cette différence s'explique facilement quand on considère la figure 15.

Le déplacement inverse des deux parties de la courbe déplace leur point de rencontre vers les *p*H élevés. Ce point de rencontre n'a plus de signification pratique. Il correspond au *p*H d'équilibre de l'ion électroactif (SCN^-) à la concentration unité, avec les corps inertes $(SCN)_2$, SO_4^{2-} et CN^- aux concentrations limites.

b) La dismutation du cyanogène $H_2O + (CN)_2 \rightleftarrows HCNO + HCN$ doit avoir lieu quel que soit le *p*H. Pratiquement nous avons trouvé un *p*H limite égal à 13. L'explication de cette anomalie est la même que pour le thiocyanogène.

Conclusions. — Le thiocyanogène et le cyanogène présentent des dismutations analogues à celles des halogènes. En particulier, comme avec les halogènes, les ions intermédiaires sont instables et leur dismutation commence avant *p*H 0.

CONCLUSIONS

I. — Résultats généraux. — 1° Nous avons montré qu'on pouvait apparemment distinguer deux sortes de potentiel d'oxydo-réduction ne suivant pas les lois thermodynamiques : les potentiels limites et les potentiels irréversibles. Ils se rencontrent chaque fois qu'un système oxydo-réducteur agit très lentement dans un sens (lorsque la réaction est très lente dans les deux sens il n'y a plus de potentiel défini).

Nous avons montré que leur propriété fondamentale est d'être en relation directe avec les propriétés chimiques des ions.

Ils ont donc la propriété importante de permettre la prévision des réactions chimiques en solution.

2° Nous avons établi une formule générale des potentiels d'oxydo-réduction :

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{\left(\frac{I}{X} + |Ox|\right)^m}{\left(\frac{I}{Y} + |Red|\right)^p}$$

où les vitesses de réaction interviennent dans les fonctions X et Y.

Cette formule relie les potentiels non réversibles aux potentiels thermodynamiques. Nous l'avons vérifiée dans quelques cas connus. Elle tient compte du parallélisme constant existant entre l'électroactivité d'un ion et sa vitesse de réaction, parallélisme sur lequel nous avons insisté au cours de cette étude. Elle permet enfin une interprétation concrète plausible des phénomènes observés.

3° L'étude des systèmes oxydo-réducteurs des ions SCN^- et CN^- nous a amené à constater l'importance d'un phénomène que nous appelons dismutation. Nous en avons fait une étude approfondie dont les conclusions se montrent très générales et valables pour toutes les réactions d'échange de particules (électrons, protons, ions).

La théorie sortant du cadre de cette étude a été publiée par ailleurs (7*).

II. — Résultats particuliers. — 1° Nous avons montré que le potentiel de l'ion SCN^- suit la loi :

$$E = 0^v57 - 0{,}058 \log |SCN^-| \text{ de } p\text{H } 0 \text{ à } p\text{H } 7,$$

correspondant au système $2SCN^- - 2\varepsilon \rightleftarrows (SCN)_2$ et :

$$E = 1^v17 + \frac{0{,}058}{6} \log \frac{|\,H^+\,|^8}{|\,SCN^-\,|^6} \text{ de } p\text{H } 9 \text{ à } p\text{H } 14,$$

correspondant au système :

$$SCN^- + 4H_2O + 6\varepsilon \rightarrow SO_4^{2-} + CN^- + 8H^+.$$

Nous avons retrouvé ce potentiel dans les principales réactions chimiques de l'ion SCN^- (oxydation par Ce^{4+}, MnO_4^-, I_2, CrO_4^{2-}, ClO^-, Fe^{3+}, précipitation par les ions Ag^+, formation des complexes ferriques) et vérifié qu'il était en accord avec les réactions d'oxydation par $V^{(v)}$, SeO_3^{2-}, $Mo^{(vi)}$, IO_3^-, BrO_3^-. Nous avons expliqué qu'au-dessous de pH 7 le potentiel est un potentiel limite mais qu'on ne peut mesurer le potentiel réversible correspondant par suite de la dismutation presque complète du thiocyanogène. Par contre au-dessus de pH 7 c'est un potentiel irréversible.

2° Nous avons montré que le potentiel de l'ion CN^- suit la loi :

$$E = 0^v10 - 0{,}058 \log |\,CN^-\,| \text{ de } p\text{H } 0 \text{ à } p\text{H } 13$$

correspondant à la réaction :

$$2CN^- - 2\varepsilon \rightleftarrows (CN)_2$$

et $$E = 0^v88 + \frac{0{,}058}{2} \log \frac{|\,H^+\,|^2}{|\,CN^-\,|} \text{ au-dessus de pH } 13,$$

correspondant à la réaction $CN^- + H_2O - 2\varepsilon \rightarrow CNO^- + 2H^+$.

Le premier potentiel est un potentiel limite du système $CN^-/(CN)_2$ dont nous avons pu déterminer le potentiel réversible au cours des réactions :

$$E = 0^v80 + \frac{0{,}058}{2} \log \frac{|\,(CN)_2\,|\,|\,H^+\,|^2}{|\,HCN\,|^2}.$$

Les prévisions faites à partir de ces potentiels se vérifient bien dans la mesure où la vitesse de réaction du cyanure n'est pas trop petite (4*).

3° Nous avons comparé les ions SCN^- et CN^- avec les ions halogénures (courbes de potentiel, dismutations, structures électroniques).

III. — Résultats accessoires. — 1° Nous nous sommes heurté à une grosse difficulté pratique dans la mesure des potentiels : l'empoisonnement des électrodes. Nous avons relaté quelques aspects de ce phénomène, et montré comment on doit interpréter les mesures.

2° Nous avons observé que lors de la formation d'un complexe le potentiel d'une électrode de platine varie d'une façon continue entre les potentiels séparés des deux ions du complexe (3*).

3° Nous avons vérifié les lois thermodynamiques sur deux systèmes réversibles :

— le système Ag^+, $[Ag(CN)_2]^-$, $[Ag(CN)_2]Ag$ pour lequel nous avons montré que l'acide $H[Ag(CN)_2]$ était un acide fort et que l'ion $[Ag(CN)_2]^-$ était détruit en dessous de pH 4,3 (6*) ;

— le système I_2, I^-, ICN, CN^- pour lequel nous avons montré l'existence probable du complexe $I(CN)_2^-$ (5*).

4° Nous avons comparé les indications d'une électrode de platine et d'une électrode d'argent. Nous en avons conclu qu'un fil d'argent prend un potentiel défini dans une solution d'ions précipitant l'ion Ag^+, sans qu'il soit nécessaire de recouvrir l'électrode du sel peu soluble d'argent.

Un fil de platine donne le potentiel d'oxydo-réduction de l'ion précipitant, ou le potentiel de l'ion Ag^+ selon que l'un ou l'autre prédomine (3*).

5° Au cours de notre travail nous avons déterminé, ou retrouvé par des méthodes nouvelles, les constantes suivantes :

$$|Ag^+| \cdot |Cl^-| = 10^{-9,7} \qquad |Ag^+| \cdot |SCN^-| = 10^{-11,2}$$
$$|Ag^+| \cdot |I^-| = 10^{-15,9}.$$
$$E = 0^v11 + 0,029 \log \frac{|ICN|^2}{|I_2| \, |CN^-|^2}$$

ou :

$$E = 0^v63 + 0,029 \log \frac{|ICN| \, |H^+|}{|I^-| \, |HCN|} \quad \frac{|I_2| \, |CN^-|}{|ICN| \, |I^-|} = 10^{-8,8}$$

$$E = 0^v54 + 0,029 \log \frac{|I_3^-|}{|I^-|^3} \qquad \text{ou} \qquad E = 0^v62 + 0,029 \log \frac{|I_2|}{|I^-|^2}$$

$$\frac{|Ag^+| \, |CN^-|^2}{|Ag(CN)_2^-|} = 10^{-20,7} \qquad |Ag(CN)^-| \, |Ag^+| = 10^{-11,3}$$
$$E = -0,40 + 0,058 \log \frac{|Ag(CN)_2^-|}{|CN^-|^2}$$

dans une solution d'ion Ag^+, CN^-, $Ag(CN)_2^-$.

$E = 0^v14 - 0,058 \log |Ag(CN)_2^-|$ dans une solution des ions précédents en présence de $[Ag(CN)_2]Ag$.

6° Parmi les dosages oxydimétriques du thiocyanate nous avons montré que le dosage par l'iodate donne l'erreur minimum (0,4-0,7 o/o) (2*).

(1) S. Glasstone. — *An introduction to electrochemistry*, N. Y., 1942.
(2) P. ex. E. Muller. — *Elektrometrische Massanalyse* (Leipzig), 1942, 34.
(3) L. Ducret. — *Thèse de Doctorat*, Paris, 1948.
(4) D. Bézier. — *Thèse de Doctorat*, Paris, 1945.
(5) G. Charlot. — *Bull. Soc. Chim.*, 1943, [5] **10**, 339.
(6) Jablczynska-Jedrzejewska. — *Ann. Soc. Chem. Polonorum*, **18**, 550.
(7) Schlygin-Rasumowskaja-Rosental. — *J. Phys. Chem. U. S. S. R.*, 1939, **13**, 1079.
H. Erscher. — *J. Phys. Chem. U. S. S. R.*, 1939, **13**, 1092.
(8) E. Rupp et A. Schied. — *Ber.*, 1902, **35**, 2191.
J. Fordos et Gelis. — *J. Pharm. Chim.*, 1853 [3], **23**, 48.
A. Thiel. — *Ber.*, 1902, **35**, 2766.
F. P. Treadwell et C. Mayr. — *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1915, **92**, 127
J. Schwicker. — *Z. Analyt. Chem.*, 1929, **77**, 287.
(9) B. Schroder. — *Z. f. Offentl. Chem.*, **15**, 321.
(10) G. Masino-Donnaz. — *Chem. Ztg.*, 1909, **33**, 1173.
H. Grossmann et L. Holter. — *Chem. Ztg.*, 1909, **33**, 348.
R. Meurice. — *Ann. Chim. Analyt.*, 1920 [2], **2**, 272.
C. Reinitzer et Pollet. — *Z. Analyt. Chem.*, 1925, **81**, 286.
B. Schroder. — *Z. Analyt. Chem.*, 1925, **81**, 309.
M. J. Golse. — *Bull. Soc. Pharm.*, 1929, **67**, 226.
W. Illarionow. — *Z. Analyt. Chem.*, 1931, **87**, 87.
(11) F. Oberhauser. — *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1925, **144**, 257.
E. Kahane et R. Coupechoux. — *Bull. Soc. Chim.*, 1936 [3], 1589.
(12) K. Nakazono et Inoko. — *Sci. Rep. Tôhoku*, 1937, **26**, 303.
(13) A. Ljung. — *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1937, **9**, 328.
T. Hall. — *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1938, **10**, 395.
(14) J. Biscкel. — *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1927, **160**, 271.
(15) H. Kerstein et R. Hoffmann. — *Ber.*, 1924, **57**, 491.
(16) H. P. Kaufmann et F. Kogler. — *Ber.*, 1925, **58**, 1553.
(17) H. Lecher, M. Wittwer, W. Speer. — *Ber.*, 1923, **56**, 1104.
(18) L. Birckenbach et K. Kellermann. — *Ber.*, 1925, **58**, 786, 2377.
P. Walden et F. Audrieth. — *Chem. Rev.*, 1928, **5**, 339.
H. Grossmann. — *Z. Elektrochem.*, 1903, **9**, 737.
L. Soderbach. — *Ann. Chem.*, 1919, **419**, 217.
M. Goehring. — *Ber.*, 1943, **76**, 742.
Emeleus et Anderson. — *Modern Aspects of Inorganic Chemistry.*
Willey et Gill. — *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1934, **6**, 298.
(19) Bjerrum et Kirschner. — *Kgl. Dansk. Vindenskab Selskab*, 1918 [8], **1**, 76.
(20) Lewis et Randall. — *Thermodynamics*, N. Y., 1923.
(1*) R. Gauguin. — *J. Chim. Phys.*, 1945, **42**, 136.
(2*) R. Gauguin. — *Anal. Chim. Acta*, 1949, **3**, 272.
(3*) R. Gauguin. — *Anal. Chim. Acta*, 1949, **3**, 370.
(4*) R. Gauguin. — *Bull. Soc. Chim.*, 1948, **15**, 1048.
(5*) R. Gauguin. — *Bull. Soc. Chim.*, 1948, **15**, 1052.
(6*) R. Gauguin. — *J. Chim. Phys.*, 1945, **42**, 28.
(7*) R. Gauguin. — *Anal. Chim. Acta*, 1948, **2**, 177.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Les molécules polaires. Mesure du moment. Applications à la Chimie.

VU ET APPROUVÉ :
Paris, le 29 Janvier 1948.
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
JEAN CABANNES.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
JEAN SARRAILH.

DÉPÔT LÉGAL : 1949, 3e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 1062, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566). LAVAL. N° 2024. — 9-1949.